Frankfurt a/m
1968

B. Gliss

Eine Methode zur Berechnung der Phonondispersionskurven von Ionenkristallen aus elektronischen Zuständen

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der naturwissenschaftlichen Fakultät der

Johann Wolfgang Goethe-Universität

in Frankfurt am Main

vorgelegt von

Bernd Gliss

aus

Fulda

April 1968

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt am Main

Dekan: Prof. Dr. W. Martienssen

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. H. Bilz

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. P. Fulde

Tag der mündlichen Prüfung: 5. und 6. Juni 1968

Inhaltsverzeichnis Seite

I Einleitung

Fortschritte in der theoretischen Behandlung der Gitterschwingungen von Kristallen wurden in der letzten Zeit in drei Richtungen erzielt:

I. Für Ionenkristalle - und bedingt auch für Halbleiter - gelang eine wesentliche Verbesserung der phänomenologischen Modelle durch die Einführung des Schalenmodells [1,2,3]. Es liefert mit wenigen anpassbaren Parametern Dispersionskurven, die die makroskopischen Kenngrößen eines Kristalls, wie Dielektrizitätskonstante, elastische Konstanten und ultrarote Eigenfrequenz, konsistent mit den Resultaten von Neutronenbeugungsexperimenten verknüpfen.

II. In der Theorie der Metalle konnte mit der OPW- bzw. mit der Pseudopotentialmethode ein Zusammenhang zwischen Eigenschaften der Leitungselektronen und der Gitterdynamik hergestellt und zur Berechnung des elektrischen Widerstandes ausgenutzt werden[4,5,6]

III. Von verschiedenen Autoren [7,8,9] wurden für Quantenkristalle, das sind Kristalle, in denen das mittlere Schwankungsquadrat der Gitterteilchen mit dem Quadrat des Abstandes der Kristallbausteine vergleichbar wird, Verfahren diskutiert, die die hier versagende Entwicklung des Gitterpotentials nach Auslenkungen der Bausteine vermeiden und das Bewegungsproblem direkt angehen.

Nur in der Metalltheorie wurde demnach der Einfluß der Elektronen auf die Bewegung der schweren Teilchen explizit erfaßt, während die Wechselwirkung zwischen zwei Bausteinen eines Isolatorkristalls bisher durch ein phänomenologisches Potential beschrieben wurde, für dessen funktionale Form manchmal quantenmechanische Argumente vorgebracht wurden[10, 11].

In der folgenden Arbeit wollen wir uns mit den Möglichkeiten einer expliziten Berechnung der Phononendispersion aus elektronischen Zuständen befassen. Dabei werden wir folgende Annahmen benutzen,

die den Anwendungsbereich des Verfahrens einschränken:

1. Die Gitterdynamik des Kristalls wird im wesentlichen durch die harmonische Näherung bestimmt. Wir verzichten auf die Behandlung von stark anharmonischen oder Quantenkristallen.
2. Das System aller wechselwirkenden Teilchen im Kristall, d.h. die Elektronen und Atomkerne, läßt sich mit der adiabatischen Näherung in ein System schwach wechselwirkender Quasiteilchen, die wir Phononen und Blochelektronen nennen, zerlegen.
3. Im System der Blochelektronen spielen nur die energetisch höher liegenden Zustände für die effektive Wechselwirkung zwischen den Gitterteilchen eine Rolle.

Die erste Voraussetzung schließt Molekül- und Edelgaskristalle, sowie Kristalle bei höheren Temperaturen als Gegenstand der folgenden Untersuchung aus. Die folgende Annahme fordert nur, daß die Elektronen den Kernen im Kristall instantan folgen. Der dritte Punkt schränkt die Freiheitsgrade des Systems ein. Er ist bei Kristallen aus Teilchen mit abgeschlossenen inneren Schalen näherungsweise erfüllt. Weitere Voraussetzungen, etwa über die Form des Elektron-Ion-Potentials, werden im Verlauf der Untersuchung gemacht.

Die im ersten Teil (§1 - §3) wiedergegebenen theoretischen Resultate sind innerhalb der Voraussetzungen (1),(2) und (3) allgemein. Wesentliche Einschränkungen erfährt die Theorie in §4 und §5, wo die Reaktion des Elektronensystems auf eine Ionenauslenkung in der Random Phase Approximation und die Einelektronen-Greenfunktion in der Einteilchennäherung benutzt wird. In §6 wird das Elektron-Ion-Potential spezifiziert und der Anwendungsbereich der Endformeln damit auf Ionenkristalle eingeschränkt.

Wichtig für die praktische Rechnung ist die Bestimmung der in die Theorie eingehenden Parameter. Sie besteht aus einem formalen auf Ionenkristalle zugeschnittenen Teil, in dem alle relevanten Matrixelemente in Zweizentrennäherung unter Mitnahme zweitnächster Nachbarn im Gitter dargestellt werden, und aus einem praktischen Teil, in dem diese Größen für LiF numerisch berechnet werden. Dabei werden

die Pole der Einteilchen-Greenfunktion nach dem Koster-Slater-[12] Verfahren an Werte angepasst, die sich aus der Analyse eines experimentellen Reflexionsspektrums[13] ergeben, während die übrigen Matrixelemente numerisch unter Verwendung der von Clementi[14] berechneten Wellenfunktionen für freie Ionen ermittelt werden.

Konsequenterweise müßten alle Parameter aus einer Bandberechnung für den betrachteten Kristall folgen. Dies hätte den ohnehin beträchtlichen Zeitaufwand zum Programmieren der Theorie wesentlich erhöht. Da aus der Literatur nur ältere Rechnungen[15,16,17] vorliegen, die teilweise ebenfalls mit dem Interpolationsverfahren von Koster und Slater arbeiten, verzichten wir zunächst auf eine genauere Bestimmung der Elektronenzustände.

Die im dritten Teil der Arbeit diskutierten Ergebnisse weisen auf eine deutliche Wechselbeziehung zwischen der Struktur der Energiebänder und dem Verlauf der Phononendispersion hin. Während aber Berechnungen der Bandenergien verhältnismäßig schwach von der genauen Form der Potentiale und Wellenfunktionen abhängen, reagieren Phonondispersionskurven empfindlich auf jede Veränderung in diesen Größen. Viele Ansätze, die für eine reine Bandberechnung vielleicht noch möglich wären, führen hier zur Instabilität des Kristalls gegen bestimmte Schwingungsformen. Dies war mit ein Grund, das Verfahren auf LiF anzuwenden, das eine einfache Bandstruktur, d.h. kleine Bandbreiten bei großem Bandabstand, und - damit verknüpft - schwache Polarisierbarkeit der Ionen zeigt.

II Formale Beziehungen zwischen Gitterdynamik und Elektronenzuständen

§1 Definitionen und Ergebnisse der Gitterdynamik

Wir stützen uns auf die Bezeichnungen des Artikels von Montroll, Maradudin und Weiss[18] und führen einige für das Phononenspektrum des Kristalls wichtige Begriffe der Gitterdynamik ein.

Den Ort des Schwerpunktes eines Gitterteilchens der Sorte κ in der Zelle $\vec{l}$ des Kristalls nennen wir $\vec{x}\binom{\vec{l}}{\kappa}$, seine Gleichgewichtslage $\vec{x}^{\circ}\binom{\vec{l}}{\kappa}$. Mit $\vec{u}\binom{\vec{l}}{\kappa}$ bezeichnen wir die Abweichung des momentanen Teilchenorts von $\vec{x}^{\circ}\binom{\vec{l}}{\kappa}$.

Die Hamiltonfunktion der phänomenologisch-klassischen Theorie enthält die Summe der kinetischen Energien und das Wechselwirkungspotential zwischen den Gitterbausteinen; mit den zu $\vec{x}\binom{\vec{l}}{\kappa}$ kanonisch konjugierten Impulsen $\vec{p}\binom{\vec{l}}{\kappa}$ ist also:

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{l},\kappa} \frac{\vec{p}\binom{\vec{l}}{\kappa}^2}{2m_\kappa} + \tilde{\Phi}\left(\{\ldots \vec{x}\binom{\vec{l}}{\kappa}\ldots\}\right)$$

In der harmonischen Näherung entwickelt man $\tilde{\Phi}$ nach Auslenkungen der Ionen von den Gleichgewichtslagen und erhält unter Benutzung der Gleichgewichtsbedingung

$$\left.\frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial\vec{x}\binom{\vec{l}}{\kappa}}\right|_{\substack{\vec{x}\binom{\vec{l}'}{\kappa'}=\vec{x}^{\circ}\binom{\vec{l}'}{\kappa'}\\ \text{für alle }\binom{\vec{l}'}{\kappa'}}} = 0\,,$$

wenn man die Entwicklung hinter dem quadratischen Glied abbricht:

$$\mathcal{H}^{(2)} = \sum_{\substack{\vec{l}\,\kappa\\ \vec{l}'\kappa'}} \left\{ \frac{\vec{p}\binom{\vec{l}}{\kappa}^2}{2m_\kappa}\,\delta_{\vec{l}\vec{l}'}\,\delta_{\kappa\kappa'} + \vec{u}\binom{\vec{l}}{\kappa}^T \tilde{\Phi}\binom{\vec{l}\,\vec{l}'}{\kappa\,\kappa'}\vec{u}\binom{\vec{l}'}{\kappa'} \right\}$$

Dabei ist die Krümmung $\tilde{\Phi}\binom{\vec{l}\,\vec{l}'}{\kappa\,\kappa'}$ der Fläche $\tilde{\Phi}$ über dem Konfigurationsraum definiert als:

$$\tilde{\Phi}\begin{pmatrix}\vec{l}\,\vec{l}'\\ \kappa\,\kappa'\end{pmatrix} \equiv \frac{\partial}{\partial \vec{x}\binom{\vec{l}}{\kappa}} \otimes \frac{\partial}{\partial \vec{x}\binom{\vec{l}'}{\kappa'}}\, \tilde{\Phi} \Bigg/_{\vec{x}\binom{\vec{l}''}{\kappa''}=\vec{x}^{\circ}\binom{\vec{l}''}{\kappa''}} \quad \text{für alle } \binom{\vec{l}''}{\kappa''}$$

$$=_{\mathrm{Df.}} \left\{ \frac{\partial}{\partial x\binom{\vec{l}}{\kappa}_{\alpha}} \cdot \frac{\partial}{\partial x\binom{\vec{l}'}{\kappa'}_{\beta}}\, \tilde{\Phi} \Bigg/_{\vec{x}\binom{\vec{l}''}{\kappa''}=\vec{x}^{\circ}\binom{\vec{l}''}{\kappa''}} \text{ für alle } \binom{\vec{l}''}{\kappa''} \right\}$$

mit α dem Koordinatenindex des Ortsvektors $\vec{x}\binom{\vec{l}}{\kappa}$ in einer gewählten Basis. Die kanonischen Gleichungen zu $\mathcal{H}^{(2)}$ lassen stabile Lösungen, d.h. zeitlich periodische Schwingungen zu, wenn $\tilde{\Phi}$ positiv gekrümmt, wenn also die quadratische Form

$$Q = \sum_{\substack{\vec{l}\kappa \\ \vec{l}'\kappa'}} \vec{u}\binom{\vec{l}}{\kappa}^{T} \tilde{\Phi}\begin{pmatrix}\vec{l}\,\vec{l}'\\ \kappa\,\kappa'\end{pmatrix} \vec{u}\binom{\vec{l}'}{\kappa'}$$

positiv definit ist. Wir führen periodische Randbedingungen ein. Die Lösungen der Bewegungsgleichung sind dann Eigenvektoren zu den Kristalltranslationen mit Eigenwerten $e^{i\vec{q}\vec{l}}$, wobei $\vec{q}$ in der ersten Brillouin Zone liegt. Wir spalten den räumlich und zeitlich periodischen Faktor der Eigenschwingungen ab und erhalten mit dem Ansatz

$$\vec{u}\binom{\vec{l}}{\kappa} = m_{\kappa}^{-\frac{1}{2}}\, \vec{u}\binom{\vec{q}}{\kappa}\, e^{i(\vec{q}\vec{l}-\omega t)}$$

für die Eigenfrequenzen aus der Bewegungsgleichung die Bedingung

$$\omega^2 \vec{u}\binom{\vec{q}}{\kappa} = \sum_{\kappa'} \tilde{D}\begin{pmatrix}\vec{q}\\ \kappa\,\kappa'\end{pmatrix} \vec{u}\binom{\vec{q}}{\kappa'}$$

Dabei ist die dynamische Matrix $\tilde{D}$ definiert als:

$$\tilde{D}\begin{pmatrix}\vec{q}\\ \kappa\kappa'\end{pmatrix} =_{\mathrm{Df.}} \left[m_{\kappa} m_{\kappa'}\right]^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{l}} \tilde{\Phi}\begin{pmatrix}\vec{0}\;\vec{l}\\ \kappa\,\kappa'\end{pmatrix} e^{-i\vec{q}\vec{l}}. \tag{1.1}$$

Hier wurde die Invarianz des Kristalls gegen Gittertranslationen ausgenutzt:

$$\tilde{\Phi}\begin{pmatrix}\vec{l}\,\vec{l}'\\ \kappa\,\kappa'\end{pmatrix} = \tilde{\Phi}\begin{pmatrix}\vec{0}\;\;\vec{l}'-\vec{l}\\ \kappa\;\;\;\kappa'\end{pmatrix}.$$

Daneben ändert sich der Zustand des Systems unter infinitesimalen Translationen des gesamten Kristalls nicht. Dies führt zu der wichtigen Aussage:

$$(1.2) \qquad \sum_{\kappa'} [m_\kappa m_{\kappa'}]^{\frac{1}{2}} D\left(\begin{smallmatrix} \vec{0} \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right) = 0$$

Neben der Translationssymmetrie zeigt die dynamische Matrix als Restsymmetrie Invarianz gegen alle Operationen der "Gruppe von $\vec{q}$", d.h. gegen alle Elemente der Punktgruppe, die $\vec{q}$ invariant lassen. Dies liefert für ausgezeichnete $\vec{q}$-Richtungen eine erhebliche Einschränkung der unabhängigen Matrixelemente, denn mit den Definitionen (2) und (3) ist:

$$(1.3) \qquad \tilde{D}\left(\begin{smallmatrix} T\vec{q} \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right) = T^{\tau}\, \tilde{D}\left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right) T = \tilde{D}\left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right)$$

mit $T^{\tau} = T^{-1}$, d.h. T Drehspiegelung. Gleichung (1.3) führt zu Entartungen unter den Dispersionszweigen $\omega_j(\vec{q})$; für Kristalle mit kubischer Symmetrie liefert sie insbesondere das auch unmittelbar anschauliche Ergebnis der Entartung der transversalen Zweige in den Hauptsymmetrierichtungen (111) und (100).

§2 Die dynamische Matrix in einer mikroskopischen Theorie

Die Phonon-Dispersionskurven $\omega_j(\vec{q})$ werden durch die dynamische Matrix, also durch die Fouriertransformierte des Wechselwirkungspotentials zwischen den Teilchen bestimmt.
Von ihm ist nur die Coulombwechselwirkung einer unmittelbaren Berechnung zugänglich. Die entsprechenden Kraftkonstanten hat Kellermann[19] 1940 für Alkalihalogenide aufgestellt. Sie genügen nicht der Bedingung

$$\sum_{\kappa\kappa'} \vec{u}\left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)^{\tau} D^{\mathrm{Coul.}}\left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right) \vec{u}\left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right) \geq 0 \qquad \text{für alle } \vec{u}\left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ \kappa \end{smallmatrix}\right);$$

der Kristall ist unter alleiniger Berücksichtigung des Coulombbeitrags instabil.

Die klassisch-phänomenologische Theorie der Gitterschwingungen ergänzt den Coulombanteil von $\tilde{D}(\vec{q}_{\kappa\kappa'})$ durch die Repulsionsmatrix $D(\vec{q}_{\kappa\kappa'})$. Sie folgt aus Modellannahmen über die Kräfte zwischen den Elektronenhüllen der Ionen bzw. Atome. Dabei wurden in einigen Fällen Argumente aus einer mikroskopischen Theorie der Wechselwirkung zwischen den Gitterbausteinen für die gewählte Form der Modellpotentiale angegeben. Die Parameter der Modelle werden dann entweder an die Dispersionskurven selbst, oder an andere mit ihnen verknüpfte makroskopische Größen angepaßt.
Eine mikroskopische Herleitung des nicht-elektrostatischen Beitrags zum Gitterpotential scheint bisher nur für ein isoliertes Ion in einem Wirtskristall (Störstelle[20,21]) oder für Metalle möglich[5]. Beide Fälle und die im folgenden angegebene allgemeine Herleitung einer Integraldarstellung von $D(\vec{q}_{\kappa\kappa'})$ stützen sich auf die adiabatische Näherung . In ihr wird das primär gegebene durch Coulombkräfte wechselwirkende System von Elektronen und Atomkernen aufgrund des Massenunterschieds zwischen den beiden Teilchensorten in ein System schwach gekoppelter Quasiteilchen zerlegt.

Sei $H_{E\ell}$ der Hamiltonoperator des Systems der Kristallelektronen . Er enthält in der adiabatischen Näherung die Wechselwirkung des Elektronensystems mit dem äußeren Feld der Atomkerne bzw. Ionenrümpfe (vgl. dazu die folgenden Abschnitte), so daß seine Eigenzustände und die Energiewerte von der Ionenkonfiguration parametrisch abhängen. Im Hamiltonoperator der Gitterschwingungen tritt dann der Erwartungswert von $H_{E\ell}$ in einem Zustand $|n_1\{\cdots\vec{x}(\ell_\kappa)\cdots\}\rangle$ als zusätzliches Potential auf, so daß jedem elektronischen Zustand ein Schwingungsspektrum der Gitterbausteine zugeordnet ist. Restwechselwirkung zwischen den Blochelektronen und den Phononen ist die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, in der die Gitterbausteine und die Elektronen dynamisch gekoppelt sind. Berechnungen der Schwingungsspektren von Molekülen zeigen, daß diese nichtadiabatischen Effekte für die Phononfrequenzen zu vernachlässigen sind, während sie in der Theorie der Supraleitung den dominierenden Term darstellen (Renormierung). Wir beschränken den Gültigkeitsbereich unserer Rechnung auf tiefe Temperaturen ($\Delta E_{E\ell} \gg kT$ mit k dem Entropiequantum und $\Delta E_{E\ell}$ der ersten Anregungsenergie der Elektronen) und setzen voraus , daß

sich das Schwingungsspektrum stets auf den Grundzustand des Elektronensystems bezieht. Dabei denken wir uns Teilchen auf inneren Schalen der Ionen mit den Atomkernen zu einer Einheit verbunden und behandeln nur die Elektronen der äußeren Schalen dynamisch. Wir implizieren, daß nur sie für die effektive Ion-Ion-Wechselwirkung wichtig sind. Diese Annahme bedingt eine Abänderung des Elektron-Ion-Potentials, in das jetzt Abstoßungseffekte der Außenelektronen durch besetzte innere Schalen mit aufgenommen werden müssen.

Dann folgt für den elektronischen Beitrag zu den Kraftkonstanten der harmonischen Theorie aus der adiabatischen Näherung:

$$(2.1)\quad \Phi\left(\begin{smallmatrix} \ell & \ell' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix}\right) = \frac{\partial}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix} \ell \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)} \otimes \frac{\partial}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix} \ell' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right)} \left\langle 0 \left| H_{E\ell} \right| 0 \right\rangle \Big/_{\vec{x}\left(\begin{smallmatrix} \ell'' \\ \kappa'' \end{smallmatrix}\right) = \vec{x}^{\,0}\left(\begin{smallmatrix} \ell'' \\ \kappa'' \end{smallmatrix}\right),\ \text{für alle} \left(\begin{smallmatrix} \ell'' \\ \kappa'' \end{smallmatrix}\right)}$$

wo der Grundzustand des Valenzelektronensystems $|0\rangle$ noch von der Ionenkonfiguration $\mathcal{R}$ (Ruhelage $\mathcal{R}^0$) abhängt. Sei $V(\vec{r},\mathcal{R})$ das Elektron-Ion-Wechselwirkungspotential. Dann läßt sich (2.1) nach Hellmann-Feynman umschreiben in:

$$\Phi\left(\begin{smallmatrix} \ell & \ell' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix}\right) = \frac{\partial}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix} \ell \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)} \otimes \left\langle 0 \left| \frac{\partial V(\mathcal{R})}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix} \ell' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right)} \right| 0 \right\rangle \Big/_{\mathcal{R} = \mathcal{R}^0},$$

denn $H_{E\ell}$ hängt nur über $V(\mathcal{R})$ von der Lage der Ionenrümpfe ab. Der zweite Differentialoperator kann nicht mehr in den Erwartungswert hineingezogen werden, da $|0\rangle$ nicht Eigenzustand zu $\frac{\partial V(\mathcal{R})}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix} \ell' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right)}$ ist.

Aus methodischen Gründen empfiehlt sich der Übergang in die Besetzungszahldarstellung und das Heisenbergbild. Der Erwartungswert des Einteilchenoperators $\frac{\partial V(\mathcal{R})}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix} \ell' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right)}$ im Grundzustand lautet dann :

$$\left\langle 0 \left| \frac{\partial V(\mathcal{R})}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix} \ell' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right)} \right| 0 \right\rangle = -i \int d\vec{r}\, \frac{\partial V(\vec{r},\mathcal{R})}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix} \ell' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right)}\, G(11^+) .$$

Dabei ist $\frac{\partial V(\vec{r},\mathcal{R})}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix} \ell' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right)}$ Einteilchenoperator der Schrödinger-Darstellung

und $G(11')$ die Einelektronen-Greenfunktion*) für $T = 0°K$. Sie ist mit Hilfe der zueinander adjungierten Fermionfeldoperatoren $\psi(1) =_{Df.} \psi(\vec{r}, t)$ und $\psi^+(1')$ und dem Dysonschen Zeitordnungsoperator $\mathcal{T}$ definiert durch:

$$G(11') =_{df} -i \langle 0 | \mathcal{T}\{\psi(1)\psi^+(1')\} | 0 \rangle$$

wo die Heisenbergoperatoren ψ der Bewegungsgleichung

$$i\,\dot{\psi}(1) = [\psi(1), H_{El}]_-$$

und den gleichzeitigen Vertauschungsrelationen für Fermionen

$$[\psi(\vec{r}, t), \psi^+(\vec{r}\,', t)]_+ = \delta(\vec{r} - \vec{r}\,')$$

genügen. $G(11^+)$ ist schließlich Abkürzung für

$$\lim_{\vec{r} \to \vec{r}\,'} \lim_{t' \to t+\epsilon} G(\vec{r}, t, \vec{r}\,', t') \; ; \quad \epsilon > 0 .$$

Damit lautet der Ausdruck für die Kraftkonstanten

$$\Phi(\vec{\ell}_{\kappa}\, \vec{\ell}\,'_{\kappa'}) = -i \int d\vec{r} \left\{ \frac{\partial G(11^+)}{\partial \vec{x}(\vec{\ell}_{\kappa})} \otimes \frac{\partial V(\vec{r}, \mathcal{R})}{\partial \vec{x}(\vec{\ell}\,'_{\kappa'})} + G(11^+) \frac{\partial}{\partial \vec{x}(\vec{\ell}_{\kappa})} \otimes \frac{\partial}{\partial \vec{x}(\vec{\ell}\,'_{\kappa'})} V(\vec{r}, \mathcal{R}) \right\}_{\mathcal{R} = \mathcal{R}^0}$$

---

*) Die Theorie der Greenschen Funktionen findet sich in dem Buch von Abrikosov, Gor'kov und Dzyaloskinski[22]. Ihm sind die hier verwendeten Bezeichnungen entnommen.

§3 Die Integralgleichung der Reaktion des Elektronensystems

Das Resultat des letzten Paragraphen für den elektronischen Beitrag zu den Kraftkonstanten enthält neben dem Erwartungswert der zweiten Ableitung des Elektron-Ion-Potentials ein Integral über die Ableitung der Greenfunktion nach einer Gitterkoordinate. Wir nennen $\frac{\partial}{\partial \vec{x}\binom{\ell}{\kappa}} G(11')$ Reaktion des Elektronensystems auf die Auslenkung des Bausteines $\binom{\ell}{\kappa}$.

Unmittelbar resultiert eine Verrückung des Ions in einer lokalen Änderung der Potentialverhältnisse. In der adiabatischen Näherung bewirkt dies eine instantane Anpassung des Grundzustandes des Gesamtsystems, das heißt eine Abänderung der Greenschen Funktion. Der Zusammenhang zwischen der Veränderung des Potentials und der resultierenden Anpassung der Greenfunktion kann entweder durch die Methoden der Funktionalanalysis[23] oder durch die Technik der Bewegungsgleichung explizit gemacht werden.
Die Definition des Zeitordnungsoperators und die Bewegungsgleichung der Fermionfeldoperatoren führen zu folgender Beziehung für G^{*}:

$$\left\{ i\frac{\partial}{\partial t} - \left[\frac{\vec{p}^{\,2}}{2} + V(\vec{r},\mathcal{R}) \right] \right\} G(11') = \delta(1-1') - i \int d\vec{r}_2\, v(\vec{r}-\vec{r}_2)\, G(121'2^+)\Big/_{t_1=t_2} \tag{3.1}$$

Dabei ist

$$G(1234) = _{df.} (-i)^2 \langle 0 | T\{ \psi(1)\psi(2)\psi^+(3)\psi^+(4)\} | 0 \rangle$$

die Zweiteilchen-Greenfunktion und

$$v(\vec{r}-\vec{r}') \equiv |\vec{r}-\vec{r}'|^{-1}$$

die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen. Mit zyklischen Randbedingungen, d.h.

$$G(\vec{r}+N\vec{a}_\nu, t, \vec{r}'+N\vec{a}_\nu, t') = G(\vec{r},t,\vec{r}',t')$$

---

*) Wir verwenden "atomare Einheiten, d.h. Masse und Ladung des sind eins.

und der Asymptotenbedingung $G(\vec{r}, \pm\infty, \vec{r}', t') = 0$

ist zu (3.1) die Gleichung

$$\left\{ -i\frac{\partial}{\partial t} - \left[\frac{\vec{p}^2}{2} + V(\vec{r}, \mathcal{R}) \right] \right\} G(1''1) = \delta(1''-1) \tag{3.2}$$
$$- i \int d\vec{r}_2 \, G(1''2^-12) \, v(\vec{r}-\vec{r}_2) \Big/_{t_1 = t_2}$$

adjungiert. Wir differenzieren (3.1) nach $\vec{x}\binom{k}{\kappa}$. Natürlich hängt auch die Zweiteilchen-Greenfunktion, die mit der Dreiteilchenfunktion durch eine ähnliche Relation verknüpft ist, von der Ionenkonfiguration ab.

Man faltet die differenzierte Gleichung mit $G(1''1)$ und erhält:

$$\int d1 \, G(1''1) \left\{ i\frac{\partial}{\partial t} - \left[\frac{\vec{p}^2}{2} + V(\vec{r}, \mathcal{R}) \right] \right\} \frac{\partial}{\partial \vec{x}\binom{k}{\kappa}} G(11') =$$

$$= \int d1 \, G(1''1) \frac{\partial V(\vec{r}, \mathcal{R})}{\partial \vec{x}\binom{k}{\kappa}} G(11') - i \int d1 \, d\vec{r}_2 \, G(1''1) \frac{\partial}{\partial \vec{x}\binom{k}{\kappa}} G(121'2^+) \, v(\vec{r}-\vec{r}_2) .$$

Die letzte Gleichung läßt sich mit (3.2) auflösen:

$$\frac{\partial G(1''1')}{\partial \vec{x}\binom{k}{\kappa}} = \int d1 \, G(1''1) \frac{\partial V(\vec{r}, \mathcal{R})}{\partial \vec{x}\binom{k}{\kappa}} G(11') \tag{3.3}$$
$$- i \int d1 \, d\vec{r}_2 \, v(\vec{r}-\vec{r}_2) \left\{ G(1''1) \frac{\partial G(121'2^+)}{\partial \vec{x}\binom{k}{\kappa}} - G(1''2^-12) \frac{\partial G(11')}{\partial \vec{x}\binom{k}{\kappa}} \right\}$$

Wir führen den Massenoperator $M(11')$ des Systems ein. Er verknüpft die Einelektronen-Greenfunktion mit der Lösung der verkürzten Bewegungsgleichung

$$L \, G_0(11') = \delta(1-1') \tag{3.4}$$

$$L =_{Df.} i\frac{\partial}{\partial t} - \left[\frac{\vec{p}^2}{2} + V(\vec{r}, \mathcal{R}) \right]$$

durch die integrierte Bewegungsgleichung (Dyson-Gleichung)

$$G(11') = G_0(11') + \int d2\,d2'\, G_0(12)\,M(22')\,G(2'1').$$

Wendet man auf diese Relation den Operator L an und berücksichtigt (3.1) und (3.4), so ergibt sich:

$$-i\int d\vec{r}_2\, G(121'2^+)\, v(\vec{r}-\vec{r}_2) = \int d2\, M(12)\, G(21')$$

Ein Zusammenhang zwischen $\quad -i\int d\vec{r}_2\, G(1'2^-12)\, v(\vec{r}-\vec{r}_2)$

und dem Massenoperator folgt durch Multiplikation der transponierten Dysongleichung mit L^+. Unter Verwendung der zu (3.4) adjungierten Gleichung

$$L^+\, G_0(1'1) = \delta(1'-1)$$

bekommen wir

$$-i\int d\vec{r}_2\, G(1'2^-12)\, v(\vec{r}-\vec{r}_2) = \int d2\, G(1'2)\, M(21)$$

Damit schreibt sich (3.3) um zu:

$$\frac{\partial G(1''1')}{\partial \vec{x}\binom{\vec{k}}{\kappa}} = \int d1\, G(1''1)\, \frac{\partial V(\vec{r},\mathfrak{X})}{\partial \vec{x}\binom{\vec{k}}{\kappa}}\, G(11') \qquad (3.5)$$

$$+ \int d2\,d2'\, G(1''2) \left\{ \frac{\partial M(22')}{\partial \vec{x}\binom{\vec{k}}{\kappa}} \right\} G(2'1')$$

Wir bezeichnen mit

 die Reaktion $\dfrac{\partial G(11')}{\partial \vec{x}\binom{\vec{k}}{\kappa}}$

 die Einteilchen-Greenfunktion $G(11')$

 den gestörten Massenoperator $\dfrac{\partial M(11')}{\partial \vec{x}\binom{\vec{k}}{\kappa}}$

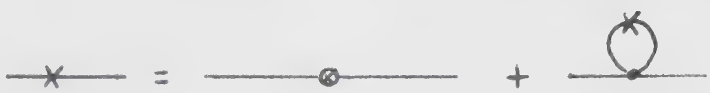
o das Potential $V(\vec{r},\mathfrak{X})$

× die Ableitung $\dfrac{\partial}{\partial \vec{x}\binom{\vec{k}}{\kappa}}$;

dann hat (3.5) folgende Struktur

(3.6) 

(3.6) ist eine lineare Integralgleichung für die Reaktion. Bildet man nämlich die Ableitung des Massenoperators nach der Verrückung $\vec{x}\binom{l}{k}$, so ist in jedem Skelettgraphen nach der Produktregel der Differentiation jede Einteilchenlinie einmal durch die Reaktion zu ersetzen. Man erhält beispielsweise für die niedrigsten Terme (Hartree-Fock);



Dabei ist • die instantane antisymmetrisierte Coulombwechselwirkung:

$$(1 - P(11'))\, v(\vec{r}-\vec{r}\,')\, \delta(t-t')\ ^{*}$$

In höheren Skelettgraphen lassen sich Terme, die durch Differentiation topologisch äquivalenter Linien**) entstehen , mit entsprechenden Faktoren zusammenfassen: Etwa in den ersten auf die Hartree-Fock-Terme folgenden Diagrammen:



(3.6) ist zwar linear in der Reaktion, doch ist die analytische Form dieser Integralgleichung sehr kompliziert. Ihre rechte Seite ist eine unendliche Reihe von irreduziblen topologisch inäquivalenten Diagrammen. Sie bietet allerdings den Vorteil, daß sie wenigstens theoretisch gestattet, die Reaktion des Elektronensystems mit Größen zu berechnen, die sich nur auf die Ruhelage der Ionen beziehen. Damit scheint die undurchführbar anmutende Aufgabenstellung der adiabatischen Näherung, die Grundzustandsenergie des Elektronensystems für beliebige Gitterkonfigurationen zu berechnen, hinsichtlich der zweiten Ableitungen der Energie erheblich vereinfacht worden zu sein.

---

*)Der hinzugefügte Faktor $\delta(t-t')$ erlaubt es, alle Integrationen vierdimensional zu schreiben.

**) Linien heißen topologisch äquivalent, wenn sie durch Vertauschung ihrer Vertizes(Knoten) auseinander hervorgehen, ohne daß sich die Struktur des Diagramms ändert.

§4 Die Random-Phase-Approximation der Reaktion

Da eine exakte Lösung der Integralgleichung für $\frac{\partial G(1|1')}{\partial \vec{x}\binom{\xi}{\kappa}}$ ausgeschlossen scheint, ist man auf Approximationsverfahren für die Reaktion angewiesen. Gewöhnlich werden folgende Methoden verwendet:

I) Störungsrechnung: Man ersetzt in der entwickelten Gleichung die Ableitung der Greenfunktion  für einige Diagramme durch die Störung 

II) Partialsummation: Man betrachtet den Beitrag eines Graphen zur Lösung in Störungsrechnung unendlich hoher Ordnung.

III) Iteration: Man löst (3.6) unter Mitnahme endlich vieler Skelettdiagramme iterativ, wobei  die nullte Näherung ist.

Allen Verfahren ist gemeinsam, daß sie unter den unendlich vielen Skelettdiagrammen eine Auswahl treffen. Vom Rechenaufwand gesehen ist Methode(I) am einfachsten. Leider konvergiert das Verfahren im allgemeinen nicht. (II) ist eine Spezialisierung von (III) auf einen Graphen. Es erfordert etwas geringeren numerischen Aufwand als (III) und empfiehlt sich, wenn ein Prozess der Lösungsreihe dominiert.

Wir nehmen an, daß eine Änderung des Elektron-Ion-Potentials durch Verrückung eines Gitterbausteines im wesentlichen mit einer lokalen Dichteänderung des Elektronensystems im Vergleich zum ungestörten Fall verbunden ist, die sich durch die Wechselwirkung unter den Elektronen durch den Kristall fortpflanzt. Dann ist für die Reaktion desSystems der Beitrag



bestimmend. Damit nähern wir die exakte Beziehung (3.6) durch die

verkürzte Gleichung



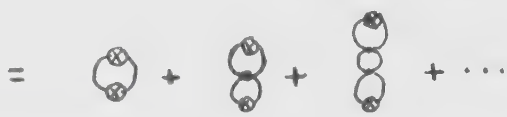
Durch Iteration erhält man:



Daraus folgt für den Beitrag der R$_e$aktion zu den Kraftkonstanten

$$\Phi\left(\begin{smallmatrix}\vec{l} & \vec{l}'\\ \kappa & \kappa'\end{smallmatrix}\right) - \langle 0 | \frac{\partial}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix}\vec{l}\\ \kappa\end{smallmatrix}\right)} \otimes \frac{\partial}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix}\vec{l}'\\ \kappa'\end{smallmatrix}\right)} V(\mathcal{X}) | 0 \rangle =$$

(4.1)



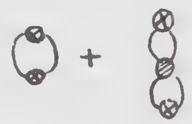
Die unendliche Reihe läßt sich formal durch Einführen einer effektiven Wechselwirkung summieren. Mit der Definition

(4.2)



erhält man:

(4.3) $$\Phi\left(\begin{smallmatrix}\vec{l} & \vec{l}'\\ \kappa & \kappa'\end{smallmatrix}\right) - \langle 0 | \frac{\partial}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix}\vec{l}\\ \kappa\end{smallmatrix}\right)} \otimes \frac{\partial}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix}\vec{l}'\\ \kappa'\end{smallmatrix}\right)} V(\mathcal{X}) | 0 \rangle =$$



Gegenüber Gleichung (4.1) besitzt das System (4.2) und (4.3) erhebliche Vorteile . Die Dysongleichung der effektiven Wechselwirkung enthält überhaupt keine symmetriestörenden Potentialableitungen, im Endresultat treten sie nur in Integrationen, also verhältnismäßig unkomplizierten Rechenoperationen auf.
Durch Übergang zu einer geeigneten Darstellung läßt sich Gl. (4.2) teilweise diagonalisieren. Die Zeitunabhängigkeit des elektronischen Hamiltonoperaors legt Fourier-Transformation bezüglich der Zeitargumente nahe. Wir definieren:

$$G(11') =_{Df.} \frac{1}{2\pi} \int d\omega \, G(\vec{r}\,\vec{r}'\omega)\, e^{-i\omega(t-t')}$$

Damit ergibt sich nach Formel (4.3)

$$\Phi\begin{pmatrix}\vec{\ell}\,\vec{\ell}'\\ k\,k'\end{pmatrix} - \langle 0|\frac{\partial}{\partial\vec{x}\binom{\ell}{k}}\otimes\frac{\partial}{\partial\vec{x}\binom{\ell'}{k'}}V(\mathfrak{X})|0\rangle = \frac{1}{2\pi i}\int d\omega\, d\vec{r}\,\frac{\partial V(\vec{r},\mathfrak{X})}{\partial\vec{x}\binom{\ell}{k}}\otimes\frac{\partial G(\vec{r}\,\vec{r}\,\omega)}{\partial\vec{x}\binom{\ell'}{k'}}e^{i\omega\epsilon}$$

$$= \frac{1}{2\pi i}\int d\omega\,\frac{d\omega'}{2\pi}\,d\vec{r}\,d\vec{r}'\Big\{\frac{\partial V(\vec{r},\mathfrak{X})}{\partial\vec{x}\binom{\ell}{k}}\otimes\frac{\partial V(\vec{r}',\mathfrak{X})}{\partial\vec{x}\binom{\ell'}{k'}}\,G(\vec{r}\,\vec{r}'\omega)\,G(\vec{r}'\vec{r}\,\omega')\cdot$$

$$\cdot\, e^{-i\omega(t-t')-i\omega'(t'-[t+\epsilon])}\Big\}$$

$$+\frac{1}{(2\pi i)^2}\int d\omega\, d\omega'\,\frac{d\omega''}{2\pi}\,d1\,d1'\,d1''\Big\{\frac{\partial V(\vec{r},\mathfrak{X})}{\partial\vec{x}\binom{\ell}{k}}\,G(\vec{r}\,\vec{r}'\omega)\,G(\vec{r}'\vec{r}\,\omega)\cdot$$

$$[1-\mathfrak{P}(1'1'')]\cdot v(\vec{r}'-\vec{r}'')\,\delta(t'-t'')$$

$$\otimes\frac{\partial}{\partial\vec{x}\binom{\ell'}{k'}}\,G(\vec{r}''\vec{r}''\omega'')\cdot$$

$$\cdot\, e^{i\omega''t''-i\omega(t-t')-i\omega'(t'-t-\epsilon')}\Big\}$$

$$= \int\frac{d\omega}{2\pi i}\,d\vec{r}\,d\vec{r}'\,\frac{\partial V(\vec{r},\mathfrak{X})}{\partial\vec{x}\binom{\ell}{k}}\otimes\frac{\partial V(\vec{r}',\mathfrak{X})}{\partial\vec{x}\binom{\ell'}{k'}}\,G(\vec{r}\,\vec{r}'\omega)\,G(\vec{r}'\vec{r}\,\omega)\,e^{i\omega\epsilon}$$

$$+\int\frac{d\omega}{2\pi i}\,\frac{d\omega'}{2\pi i}\,d\vec{r}\,d\vec{r}'\,d\vec{r}''\Big\{\frac{\partial V(\vec{r},\mathfrak{X})}{\partial\vec{x}\binom{\ell}{k}}\,e^{i\omega\epsilon}\,G(\vec{r}\,\vec{r}'\omega)\,G(\vec{r}'\vec{r}\,\omega)[v(\vec{r}'-\vec{r}'')(1-\mathfrak{P}(1'1''))]$$

$$\otimes\frac{\partial G(\vec{r}''\vec{r}'\omega')}{\partial\vec{x}\binom{\ell'}{k'}}\,e^{i\omega'\epsilon'}\Big\}$$

Für den nur noch ortsabhängigen Ausdruck $\int\frac{d\omega}{2\pi i}\,e^{i\omega\epsilon}\,\frac{\partial G(\vec{r}\,\vec{r}'\omega)}{\partial\vec{x}\binom{\ell}{k}}$ ergibt sich durch Vergleich:

$$\int\frac{d\omega}{2\pi i}\,e^{i\omega\epsilon}\,\frac{\partial G(\vec{r}\,\vec{r}'\omega)}{\partial\vec{x}\binom{\ell}{k}} = \int\frac{d\omega}{2\pi i}\,e^{i\omega\epsilon}\,d\vec{r}''\,G(\vec{r}\,\vec{r}''\omega)\,\frac{\partial V(\vec{r}'',\mathfrak{X})}{\partial\vec{x}\binom{\ell}{k}}\,G(\vec{r}''\vec{r}'\omega)$$

$$+\int\frac{d\omega}{2\pi i}\,\frac{d\omega'}{2\pi i}\,d\vec{r}''d\vec{r}'''\Big\{G(\vec{r}\,\vec{r}''\omega)\,G(\vec{r}''\vec{r}'\omega)\,e^{i\omega\epsilon}\,v(\vec{r}''-\vec{r}''')(1-\mathfrak{P}(1''1'''))$$

$$\otimes\frac{\partial G(\vec{r}'''\vec{r}'''\omega')}{\partial\vec{x}\binom{\ell}{k}}\,e^{i\omega''\epsilon''}\Big\}$$

Wir summieren die Reihe formal, indem wir nach (4.2) eine instantane Wechselwirkung einführen, und bekommen mit

$$W(\vec{r},\vec{r}\,') = v(\vec{r}-\vec{r}\,') + \int \frac{d\omega''}{2\pi i}\, e^{i\omega''\epsilon''}\, d\vec{r}\,''\, d\vec{r}\,'''\; v(\vec{r}-\vec{r}\,'')\cdot \tag{4.4}$$
$$\cdot\, G(\vec{r}\,''\vec{r}\,'''\omega'')\, G(\vec{r}\,'''\vec{r}\,''\omega'')\, W(\vec{r}\,'''\vec{r}\,')$$

an Stelle von (4.1)*

$$\Phi\begin{pmatrix}\vec{l}\,\vec{l}\,'\\ k\,k'\end{pmatrix} = \langle 0 | \frac{\partial}{\partial\vec{x}\binom{l}{k}} \otimes \frac{\partial}{\partial\vec{x}\binom{l'}{k'}} V(\mathcal{R}) | 0\rangle =$$

$$= \int\frac{d\omega}{2\pi i}\, e^{i\omega\epsilon}\, d\vec{r}\, d\vec{r}\,'\; \frac{\partial V(\vec{r},\mathcal{R})}{\partial\vec{x}\binom{l}{k}} \otimes \frac{\partial V(\vec{r}\,',\mathcal{R})}{\partial\vec{x}\binom{l'}{k'}}\; G(\vec{r}\,\vec{r}\,'\omega)\, G(\vec{r}\,'\vec{r}\,\omega) \tag{4.5}$$
$$+ \int\frac{d\omega}{2\pi i}\, e^{i\omega\epsilon}\, \frac{d\omega''}{2\pi i}\, e^{i\omega''\epsilon''}\, d\vec{r}\, d\vec{r}\,'\, d\vec{r}\,''\, d\vec{r}\,'''\cdot \Big\{$$
$$\cdot\, \frac{\partial V(\vec{r},\mathcal{R})}{\partial\vec{x}\binom{l}{k}} \otimes \frac{\partial V(\vec{r}\,''',\mathcal{R})}{\partial\vec{x}\binom{l'}{k'}}\; G(\vec{r}\,\vec{r}\,'\omega)\, G(\vec{r}\,'\vec{r}\,\omega)\,\cdot$$
$$\cdot\, W(\vec{r}\,'\vec{r}\,'')\cdot G(\vec{r}\,''\vec{r}\,'''\omega'')\, G(\vec{r}\,'''\vec{r}\,''\omega'') \Big\}$$

---

* Dabei wurde der Austauschterm gegenüber dem reinen Coulombbeitrag vernachlässigt. Dies scheint für Ionenkristalle gerechtfertigt, da Austauschmatrixelemente hier klein gegenüber Coulombmatrixelementen sind.

§5 Teildiagonalisierung in der Blochdarstellung und Einteilchennäherung

Die Integralgleichung für den Polarisationspropagator (4.4) enthält nur Größen, die sich auf den ungestörten elektronischen Grundzustand beziehen. Sie zeigt daher alle Symmetrien des (durch Gitterschwingungen) nicht gestörten Kristalls. Wie der elektronische Hamiltonoperator ist sie gegen Kristalltranslationen invariant.

Wir fassen deshalb die in (4.4) und (4.5) auftretenden Integraloperatoren als Operatoren der Schrödingerdarstellung auf und transformieren mit Hilfe der Transformationsamplituden (Bloch-Funktionen) $\langle\vec{k}|\vec{r}\rangle$ in die Kristallimpuls-Darstellung. Mit

$$G(\vec{r}\,\vec{r}\,'\omega) = \sum_{\vec{k}} \langle\vec{r}|\vec{k}\rangle\, G(\vec{k}\omega)\, \langle\vec{k}|\vec{r}\,'\rangle$$

$$v(\vec{r}-\vec{r}\,') = {}_{4}\sum_{\vec{k}} \langle\vec{r}|\vec{k}\rangle\, v(\vec{k})\, \langle\vec{k}|\vec{r}\,'\rangle$$

und

$$W(\vec{r}-\vec{r}\,') = {}_{4}\sum_{\vec{k}} \langle\vec{r}|\vec{k}\rangle\, W(\vec{k})\, \langle\vec{k}|\vec{r}\,'\rangle$$

erhalten wir statt (4.4), wenn wir die Orthogonalität der zu verschiedenen $\langle\vec{k}|\vec{r}\rangle$ berücksichtigen:

$$W(\vec{k}) = v(\vec{k})\Big\{1 + \sum_{\vec{k}',\vec{k}''}\int\frac{d\omega}{2\pi i}\, e^{i\omega\epsilon}\Big\{G(\vec{k}'\omega)\, G(\vec{k}''\omega)\, W(\vec{k})\,\cdot \tag{5.1}$$
$$\cdot\int d\vec{r}\,\langle\vec{k}|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|\vec{k}'\rangle\langle\vec{k}''|\vec{r}\rangle \cdot \int d\vec{r}\,\langle\vec{k}'|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|\vec{k}''\rangle\langle\vec{r}|\vec{k}\rangle\Big\}$$

und

$$\Phi\begin{pmatrix}\vec{l} & \vec{l}\,' \\ \kappa & \kappa'\end{pmatrix} - \langle 0|\frac{\partial}{\partial\vec{x}\binom{\vec{l}}{\kappa}} \otimes \frac{\partial}{\partial\vec{x}\binom{\vec{l}'}{\kappa'}}\, V(\mathfrak{X})|0\rangle =$$

$$(5.2)$$

$$= \sum_{\vec{k}\,\vec{k}'}\int\frac{d\omega}{2\pi i}\, e^{i\omega\epsilon}\, \langle\vec{k}'|\frac{\partial V(\mathfrak{X})}{\partial\vec{x}\binom{\vec{l}}{\kappa}}|\vec{k}\rangle \otimes \langle\vec{k}|\frac{\partial V(\mathfrak{X})}{\partial\vec{x}\binom{\vec{l}'}{\kappa'}}|\vec{k}'\rangle \cdot G(\vec{k}\omega)\, G(\vec{k}'\omega) +$$

$$+ \sum_{\vec{k}\,\vec{k}'} \sum_{\vec{k}''} \sum_{\vec{k}'''\,\vec{k}''''} \int \frac{d\omega}{2\pi i} \frac{d\omega'''}{2\pi i} \Big\{ e^{i\omega\epsilon} \langle \vec{k}' | \frac{\partial V(\vec{x})}{\partial \vec{x}(\vec{\ell}_{\kappa})} | \vec{k} \rangle \, G(\vec{k}\omega) G(\vec{k}'\omega) \cdot$$

$$\cdot \int d\vec{r} \langle \vec{k} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{k}' \rangle \langle \vec{r} | \vec{k}'' \rangle \cdot W(\vec{k}'') \cdot \int d\vec{r} \langle \vec{k}'' | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{k}''' \rangle \langle \vec{k}'''' | \vec{r} \rangle \cdot$$

$$\cdot e^{i\omega'''\epsilon'''} G(\vec{k}'''\omega''') G(\vec{k}''''\omega''') \langle \vec{k}''' | \frac{\partial V(\vec{x})}{\partial \vec{x}(\vec{\ell}'_{\kappa'})} | \vec{k}'''' \rangle \Big\}$$

Dabei wurde

$$\int d\vec{r} \langle \vec{k}' | \vec{r} \rangle \frac{\partial V(\vec{r}, \vec{x})}{\partial \vec{x}(\vec{\ell}_{\kappa})} \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle \equiv \langle \vec{k} | \frac{\partial V(\vec{x})}{\partial \vec{x}(\vec{\ell}_{\kappa})} | \vec{k}' \rangle$$

gesetzt. Die Blochfunktionen $\langle \vec{k} | \vec{r} \rangle$ sind nach Voraussetzung Eigenfunktionen der Kristalltranslationen , d.h. sie genügen dem Blochschen Theorem:

$$\langle \vec{r} + \vec{\ell} | \vec{k} \rangle = e^{-i\vec{k}\vec{\ell}} \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle$$

Im Unterraum der Blochzustände zu einer Translationsquantenzahl wirken die Größen $v(\vec{k}), W(\vec{k})$ und $G(\vec{k},\omega)$ noch als Operatoren. Die Matrixelemente $\langle \vec{k} | \frac{\partial V(\vec{x})}{\partial \vec{x}(\vec{\ell}_{\kappa})} | \vec{k} \rangle$ verkoppeln Größen mit verschiedener Quantenzahl $\vec{k}$, da die Auslenkung eines Ions $(\vec{\ell}_{\kappa})$ aus der Gleichgewichtslage die Translationssymmetrie des Systems aufhebt. Die "Transformationskoeffizienten" $\int d\vec{r} \langle \vec{k} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}'' | \vec{r} \rangle$ erhalten den Kristallimpuls. Es gilt:

$$\int d\vec{r} \langle \vec{k} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}'' | \vec{r} \rangle \propto \Delta(\vec{k} - \vec{k}' + \vec{k}'')$$

mit

$$\Delta(\vec{k}) = \begin{cases} 1 & \text{für } \vec{k} = \vec{g},\ \vec{g} \text{ aus dem reziproken Gitter} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Dies folgt, da sich das Integral unter der Variablensubstitution $\vec{r}_{neu} = \vec{r}_{alt} - \vec{\ell}$ ($\vec{\ell}$ Gittertranslation) einerseits mit einer komplexen Phase multipliziert, andererseits aber gegen diese

Transformation invariant ist. Daher muß $e^{i(\vec{k}-\vec{k}'+\vec{k}'')} = 1$
d.h. $\vec{k}-\vec{k}'+\vec{k}'' = \vec{g}$ sein.

Eine weitere Diagonalisierung von (5.1) ist nur bei Kenntnis der Spektralfunktion der Greenschen Funktion möglich. Sie steht uns gewöhnlich nicht zur Verfügung. Die guten Erfolge von Einteilchenmodellen bei der Berechnung des elektronischen Anregungsspektrums von Ionenkristallen legt die <u>Einteilchennäherung</u> für die Spektralfunktion nahe. Man setzt:

$$A(\vec{r}\,\vec{r}'\,E)\,dE = \sum_{\vec{k},j} \langle \vec{r}\,|\,\vec{k}j\rangle\langle \vec{k}j\,|\,\vec{r}'\rangle \quad ; \quad E < \epsilon_j(\vec{k}) < E+dE$$

wobei die Wellenfunktionen $\langle \vec{r}\,|\,\vec{k}j\rangle$ Eigenfunktionen des Einteilchenhamiltonoperators H^{ET}_{El} zum Eigenwert $\epsilon_j(\vec{k})$ sind. In H^{ET}_{El} ist die Wechselwirkung der Elektronen untereinander durch ein gemitteltes Potential ersetzt. (Eine mögliche Einteilchennäherung besteht im Fortlassen aller höheren Diagramme als das Hartree-Fock-Terms im Massenoperator für die Greenfunktion). Ist μ die zwischen Valenz- und Leitungsband liegende Fermienergie, so folgt:

$$G(\vec{r}\,\vec{r}'\,\omega) = \int \frac{A(\vec{r}\,\vec{r}'\,E)}{\omega - E + i\delta\,\mathrm{sign}(E-\mu)}\,dE$$

$$\text{(5.3)} \qquad \approx \sum_{\vec{k}j} \langle \vec{r}\,|\,\vec{k}j\rangle\langle \vec{k}j\,|\,\vec{r}'\rangle \left\{ \frac{1-n_j(\vec{k})}{\omega-\epsilon_j(\vec{k})+i\delta} + \frac{n_j(\vec{k})}{\omega-\epsilon_j(\vec{k})-i\delta} \right\}$$

Dabei ist $\qquad n_j(\vec{k}) = \begin{Bmatrix} 1 \\ 0 \end{Bmatrix}$ für $\begin{Bmatrix} \epsilon_j(\vec{k}) < \mu \\ \epsilon_j(\vec{k}) > \mu \end{Bmatrix}$

$$G(\vec{k}j\omega) \approx \frac{1-n_j(\vec{k})}{\omega-\epsilon_j(\vec{k})+i\delta} + \frac{n_j(\vec{k})}{\omega-\epsilon_j(\vec{k})-i\delta}$$

Wir setzen die Approximation (5.3) in Gl. (5.1) ein und erhalten:

$$W(\vec{k})_{j_1j_2} = v(\vec{k})_{j_1j_2} + \sum_{j} v(\vec{k})_{j_1j} - \sum_{j'j''j'''} \sum_{\vec{k}'\vec{k}''} \int \frac{d\omega}{2\pi i} \cdot \Big\{ G(\vec{k}'j'\omega)$$

$$\text{(5.4)} \qquad G(\vec{k}''j''\omega)\, e^{i\omega\epsilon}\, W(\vec{k})_{j'''j_2}\, \tilde{T}(\vec{k}\,\vec{k}'\,\vec{k}'')_{jj'j''}\, \tilde{T}(\vec{k}\,\vec{k}'\,\vec{k}'')^{*}_{j'''j'j''} \Big\}$$

Dabei wurde zur Abkürzung

$$(5.5)\quad \tilde{T}(\vec{k}\vec{k}'')_{jj'j''} =_{Df.} \int d\vec{r} \langle \vec{k} j | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{k}' j' \rangle \langle \vec{k}'' j'' | \vec{r} \rangle$$

vereinbart.

Als Beitrag zur Kraftkonstanten ergibt sich:

$$\Phi\left(\begin{smallmatrix}\vec{\ell} & \vec{\ell}'\\ \kappa & \kappa'\end{smallmatrix}\right) - \langle 0 | \frac{\partial}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix}\vec{\ell}\\ \kappa\end{smallmatrix}\right)} \otimes \frac{\partial}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix}\vec{\ell}'\\ \kappa'\end{smallmatrix}\right)} V(\mathcal{X}) | 0 \rangle =$$

$$(5.6)\quad = \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \sum_{jj'} \int \frac{d\omega}{2\pi i} e^{i\omega\epsilon} \langle \vec{k}' j' | \frac{\partial V(\mathcal{X})}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix}\vec{\ell}\\ \kappa\end{smallmatrix}\right)} | \vec{k} j \rangle \otimes \langle \vec{k} j | \frac{\partial V(\mathcal{X})}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix}\vec{\ell}'\\ \kappa'\end{smallmatrix}\right)} | \vec{k}' j' \rangle G(\vec{k} j \omega) G(\vec{k}' j' \omega)$$

$$+ \sum_{\vec{k}''} \sum_{j''j'''} A\left(\begin{smallmatrix}\vec{k}''\\ j''\end{smallmatrix} \Big| \begin{smallmatrix}\vec{\ell}\\ \kappa\end{smallmatrix}\right)^{+} W(\vec{k}'')_{j''j'''} A\left(\begin{smallmatrix}\vec{k}''\\ j'''\end{smallmatrix} \Big| \begin{smallmatrix}\vec{\ell}'\\ \kappa'\end{smallmatrix}\right)$$

mit

$$(5.7)\quad A\left(\begin{smallmatrix}\vec{k}''\\ j''\end{smallmatrix} \Big| \begin{smallmatrix}\vec{\ell}\\ \kappa\end{smallmatrix}\right) =_{Df.} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \sum_{jj'} \langle \vec{k} j | \frac{\partial V(\mathcal{X})}{\partial \vec{x}\left(\begin{smallmatrix}\vec{\ell}\\ \kappa\end{smallmatrix}\right)} | \vec{k}' j' \rangle \int \frac{d\omega}{2\pi i} e^{i\omega\epsilon} G(\vec{k} j \omega) G(\vec{k}' j' \omega) \tilde{T}(\vec{k}'\vec{k}'')_{j'jj''}$$

und A^{+} dem adjungierten Vektor. In allen Formeln ist über doppelt auftretende Bandindizes zu summieren. In den Transformationskoeffizienten, die den Knoten (Vertices) der Blasensummation entsprechen, wurde das Zwischenargument $\vec{k}'$ nicht direkt angegeben, da es aus Definition (5.5) und dem Impulserhaltungssatz folgt.

Beide Beziehungen ((5.4) und (5.6) bzw. (5.7)) enthalten wegen des Auftretens von Blasendiagrammen in (5.4) und (5.7) Frequenzintegrale über Produkte aus Greenschen Funktionen, die sich mit der expliziten Form (5.3) für $G(\vec{k} j \omega)$ durch Randintegration berechnen lassen. Wegen des Exponentialfaktors tragen nur einfache Pole der oberen komplexen Halbebene zum Integral bei, sodaß man erhält:

$$(5.8)\quad \int \frac{d\omega}{2\pi i} e^{i\omega\epsilon} G(\vec{k} j \omega) G(\vec{k}' j' \omega) = \frac{[1 - n_j(\vec{k})]\, n_{j'}(\vec{k}')}{\epsilon_{j'}(\vec{k}') - \epsilon_j(\vec{k})} + \frac{[1 - n_{j'}(\vec{k}')]\, n_j(\vec{k})}{\epsilon_j(\vec{k}) - \epsilon_{j'}(\vec{k}')}$$

Der Term $\frac{n_j(\vec{k})\, n_{j'}(\vec{k}')}{(\omega - \epsilon_j(\vec{k}) - i\delta)(\omega - \epsilon_{j'}(\vec{k}') - i\delta)}$ liefert für $\epsilon_j(\vec{k}) + i\delta \neq \epsilon_{j'}(\vec{k}') + i\delta$ nach Partialbruchzerlegung keinen Beitrag, für Gleichheit der Argumente ist er kein einfacher Pol mehr.

Damit folgt eine anschauliche Deutung der Integralgleichung (4.2) bzw. der Kraftkonstanten (4.3):

Durch Verrücken eines Ions $\binom{\vec{l}}{\kappa}$ wird die Translationssymmetrie des Systems gestört und eine elektronische Anregung (vom Zustand $|\vec{k}_j\rangle$ in den Zustand $|\vec{k}'_{j'}\rangle$) erzeugt. Sie läuft über die effektive Wechselwirkung W durch den Kristall und erzeugt am Ort des Ions $\binom{\vec{l}'}{\kappa'}$ eine Kraft, die in einer Auslenkung dieses Teilchens resultiert.

Setzt man (5.8) in die Gleichungen für Polarisationspropagator und Kraftkonstantenbeitrag ein, so ergeben sich Ausdrücke, die sich erst durch weitere Annahmen über das Elektron-Ion-Wechselwirkungspotential vereinfachen lassen.

§6 Eine Approximation für das Elektron-Ion Potential

Um die im vorigen Paragraphen angegebenen Ausdrücke für den Beitrag der Reaktion zu den Kraftkonstanten weiter auswerten zu können, muß das Wechselwirkungspotential zwischen dem Ionenrumpf und den dynamisch mitgenommenen Außenelektronen abgeschätzt werden.

Wir approximieren durch ein lokales und additives Potential. Additivität , d.h. daß sich V in Beiträge der einzelnen Ionen zerlegen läßt

$$V(\vec{r}, \mathcal{R}) = \sum_{\vec{l}, \kappa} V_\kappa\left(\vec{r}, \vec{x}\binom{\vec{l}}{\kappa}\right) \tag{6.1}$$

vernachlässigt Polarisationseffekte, die auch in den inneren Schalen eines Ions durch Lageänderung seiner Nachbarn auftreten und auf die Außenelektronen zurückwirken können. Die Lokalität, d.h. V hängt nur von $\vec{r}$ ab und ist nicht Integraloperator in $\vec{r}$ und $\vec{r}\,'$, berücksichtigt die Austauschwechselwirkung zwischen inneren und Valenzelektronen nicht exakt und erfasst die Orthogonalität dieser Teilchen auf den inneren besetzten Schalen nicht vollständig. Die Näherung (6.1) läßt sich für solche Substanzen rechtfertigen, deren innere Elektronenschalen voll besetzt und relativ fest an den Kern gebunden sind,so daß Polarisationseffekte in den zugehörigen Schalen klein gegen entsprechende Effekte in der Außenschale sind.

Die hohe Kohäsionsenergie und zahlreiche andere Phänomene in Ionenkristallen deuten darauf hin, daß die Bindung durch die starken elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen entgegengesetzt geladenen Teilchen bestimmt wird. Berücksichtigt man dies, indem man im elektrostatischen Beitrag zu den Kraftkonstanten $\varphi^{Coul}\binom{\vec{l}\;\vec{l}'}{\kappa\;\kappa'}$ von entgegengesetzt geladenen Ionen ausgeht, was einer starren Mitnahme der undeformierten Elektronenhüllen bei Auslenkung der Rümpfe

entspricht, so erhält man nur dann eine in der adiabatischen Näherung konsistente Beschreibung des Gesamtsystems, wenn man den Beitrag dieser starr mitverschobenen Hülle auch im Ionenrumpf-Elektronen-Potential erfasst.

Das Einteilchenpotential $V_K(\vec{r}, \vec{x}(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}))$ enthält deshalb neben einem attraktiven, durch Orthogonalisierungs- und Austauscheffekte möglicherweise modifizierten Rumpf-nahen Bereich einen repulsiven Anteil, der weit außerhalb des Ionenradius für ein Z/r Verhalten des Potentials (bei Ionenladung $+Z$) sorgt.

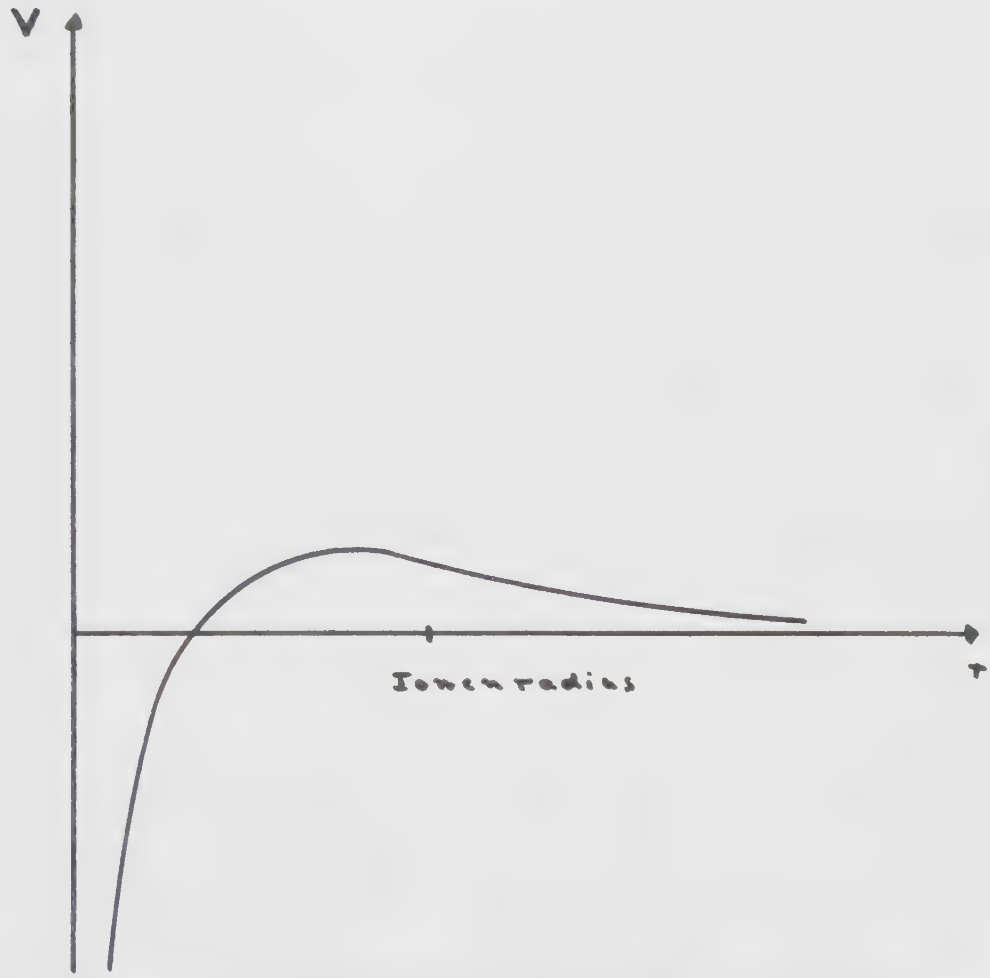


Abb.1: Qualitativer Verlauf des Elektron-Ion-Potentials

Eine nähere Diskussion des Potentials erfolgt für unser Anwendungsbeispiel im dritten Teil der Arbeit.

Aus (6.1) ergibt sich:

$$(6.2) \qquad \left\langle \frac{\partial}{\partial \vec{x}\binom{l}{\kappa}} \otimes \frac{\partial}{\partial \vec{x}\binom{l'}{\kappa'}} V \right\rangle \propto \delta_{\vec{l}\,\vec{l}'}\,\delta_{\kappa\kappa'}$$

Für die Matrixelemente der Potentialableitung erhält man nach dem Blochschen Theorem:

$$\langle \vec{h}'_{j'} | \frac{\partial V(\vec{x})}{\partial \vec{x}\binom{l}{\kappa}} | \vec{h}\, j \rangle = - \int d\vec{r} \, \langle \vec{h}' j' | \vec{r} \rangle \frac{\partial V_\kappa(\vec{r}-\vec{x}\binom{l}{\kappa})}{\partial \vec{r}} \langle \vec{r} | \vec{h}_j \rangle$$

$$(6.3) \qquad = - e^{+i(\vec{h}'-\vec{h})\vec{l}} \int d\vec{r} \, \langle \vec{h}'_{j'} | \vec{r} \rangle \frac{\partial V_\kappa(\vec{r}-\vec{x}\binom{0}{\kappa})}{\partial \vec{r}} \langle \vec{r} | \vec{h}_j \rangle$$

$$=_{Df.} - e^{i(\vec{h}'-\vec{h})\vec{l}} \, \langle \vec{h}'_{j'} | \frac{\partial V_\kappa}{\partial \vec{r}} | \vec{h}_j \rangle$$

Eine Beziehung für den elektronischen Beitrag zur dynamischen Matrix ergibt sich mit (6.2) und (6.3) aus (5.6) durch Fouriertransformation. Nach Gl. (1.1) erhält man:

$$(m_\kappa m_{\kappa'})^{\frac{1}{2}} D\binom{\vec{q}}{\kappa\kappa'} = \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{q}\vec{l}} \Big\{ \langle \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \otimes \frac{\partial}{\partial \vec{r}} V_\kappa \rangle \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\vec{0}\vec{l}}$$

$$+ \sum_{\substack{\vec{h}\vec{h}' \\ jj'}} \int \frac{d\omega}{2\pi i} G(\vec{h}_j \omega) G(\vec{h}'_{j'} \omega) e^{i\omega\epsilon} \langle \vec{h}'_{j'} | \frac{\partial V_\kappa}{\partial \vec{r}} | \vec{h}_j \rangle \otimes \langle \vec{h}_j | \frac{\partial V_{\kappa'}}{\partial \vec{r}} | \vec{h}'_{j'} \rangle .$$

$$\cdot\, e^{i(\vec{h}-\vec{h}')\vec{l}}$$

$$+ \sum_{\substack{\vec{h}\vec{h}' \\ jj'}} \sum_{\substack{\vec{h}'' \\ j''}} \sum_{\substack{\vec{h}'''\vec{h}'''' \\ j'''j''''}} \int \frac{d\omega}{2\pi i} \frac{d\omega'''}{2\pi i} e^{i\omega\epsilon} e^{i\omega'''\epsilon'''} \cdot$$

$$\cdot \langle \vec{h}'_{j'} | \frac{\partial V_\kappa}{\partial \vec{r}} | \vec{h}_j \rangle G(\vec{h}_j \omega) G(\vec{h}'_{j'} \omega) T(\vec{h}'\vec{h}'')^*_{j'jj''}$$

$$\cdot\, W(\vec{h}'')_{j''j'''} e^{i(\vec{h}''-\vec{h}''')\vec{l}}$$

$$\cdot\, T(\vec{h}'''\vec{h}'')_{j'''j''''j''} \langle \vec{h}''''_{j''''} | \frac{\partial V_{\kappa'}}{\partial \vec{r}} | \vec{h}'''_{j'''} \rangle G(\vec{h}'''_{j'''} \omega''') G(\vec{h}''''_{j''''} \omega''') \Big\}$$

Durch die $\vec{l}$ -Summation entstehen Gitter-δ-Funktionen $N\Delta(\vec{l}-\vec{l}'+\vec{q})$ und $N\Delta(\vec{k}'''-\vec{k}''''+\vec{q})$. Alle Argumente liegen in der Brillouinzone. Daher ist ein Argument von Δ durch die Summe der beiden übrigen eindeutig bestimmt, denn gäbe es zwei verschiedene Punkte mit

$$\vec{k}_1' + \vec{g}_1 = \vec{k}+\vec{q} \qquad \text{und} \qquad \vec{k}_2' + \vec{g}_2 = \vec{k}+\vec{q}$$

so wäre $\vec{k}_1' = \vec{k}_2' + \vec{g}_2 - \vec{g}_1$ mit $\vec{g}_2 - \vec{g}_1 = \vec{g}$ aus dem reziproken Gitter, was nach Definition der Brillozinzone auszuschließen ist. Damit läßt sich in allen Termen eine Summation ausführen, wenn man $\vec{k}'$ durch den Repräsentanten von $\vec{k}+\vec{q}$ in der Brillouinzone und $\vec{k}''''$ durch den von $\vec{k}''''+\vec{q}$ ersetzt.

Die Transformationskoeffizienten enthalten aus Impulserhaltungsgründen entsprechende Faktoren. Man bekommt:

$$\tilde{T}(\vec{k}'''\,\vec{k}'')_{j'''j''''j''} \underset{\text{Df.}}{=} N\Delta(\vec{q}-\vec{k}'')\; T(\vec{q}\,\vec{k}''')_{j''j''''j'''}$$

Damit folgt

$$(m_\kappa m_{\kappa'})^{\frac{1}{2}} D\left({\vec{q} \atop \kappa\kappa'}\right) = N\Big\{ \langle \frac{\partial}{\partial\vec{r}} \otimes \frac{\partial}{\partial\vec{r}} V_\kappa \rangle \delta_{\kappa\kappa'} + \sum_{\substack{\vec{k}\\ jj'}} \int \frac{d\omega}{2\pi i} e^{i\omega\epsilon} G(\vec{k}+\vec{q}\,j'\omega) G(\vec{k}j\omega) \cdot \tag{6.4}$$

$$\cdot \langle \vec{k}+\vec{q}\,j' | \frac{\partial V_\kappa}{\partial \vec{r}} | \vec{k}j \rangle \otimes \langle \vec{k}j | \frac{\partial V_{\kappa'}}{\partial \vec{r}} | \vec{k}+\vec{q}\,j' \rangle$$

$$+ \quad \vec{A}\left({\vec{q} \atop j}\Big|\kappa\right)^{+} W(\vec{q})_{jj'}\, \vec{A}\left({\vec{q} \atop j'}\Big|\kappa'\right)\Big\}$$

mit

$$\vec{A}\left({\vec{q} \atop j''}\Big|\kappa\right) =_{\text{Df.}} N \sum_{\substack{\vec{k}\\ jj'}} \langle \vec{k}+\vec{q}\,j' | \frac{\partial V_\kappa}{\partial \vec{r}} | \vec{k}j \rangle \int \frac{d\omega}{2\pi i} G(\vec{k}+\vec{q}\,j'\omega) G(\vec{k}j\omega) e^{i\omega\epsilon} \cdot T(\vec{k}\,\vec{q})_{jj'j''} \tag{6.5}$$

sowie
$$W(\vec{q})_{j_1 j_2} = v(\vec{q})_{j_1 j_2} + \sum_{jj'j''j'''} v(\vec{q})_{j_1 j} \sum_{\vec{k}} \int \frac{d\omega}{2\pi i} G(\vec{k}+\vec{q}\, j'\omega)\, G(\vec{k}\, j''\omega)\, e^{i\omega\epsilon} \cdot$$

(6.6)

$$\cdot\, T(\vec{q}\,\vec{k})_{jj'j''}\, T(\vec{q}\,\vec{k})^{*}_{j'''j'j''}\, W(\vec{q})_{j'''j_2}$$

Die dynamische Matrix enthält die Konstante $\langle \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \otimes \frac{\partial}{\partial \vec{r}} V_\kappa \rangle$, deren numerische Berechnung ziemlich umständlich wäre. Man kann sie mit der Translationsinvarianzbedingung (1.2) eliminieren, wenn man berücksichtigt, daß Coulomb- und Repulsionskräfte separat gegen Verschiebung des Gesamtkristalls invariant sind.* Für $\vec{q} = 0$ gilt speziell:

$$\langle \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \otimes \frac{\partial}{\partial \vec{r}} V_\kappa \rangle = - \sum_{\substack{\vec{k} \\ jj'}} \int \frac{d\omega}{2\pi i} e^{i\omega\epsilon} G(\vec{k}\, j\omega)\, G(\vec{k}\, j'\omega) \cdot$$

$$\cdot \langle \vec{k}\, j' | \frac{\partial V_\kappa}{\partial \vec{r}} | \vec{k}\, j \rangle \otimes \langle \vec{k}\, j | \frac{\partial V_\kappa}{\partial \vec{r}} | \vec{k}\, j' \rangle$$

(6.7)

$$- \sum_{jj'} \vec{A}\left(\begin{smallmatrix}0\\ j\end{smallmatrix}\middle|\kappa\right)^{+} W(0)_{jj'}\, \vec{A}\left(\begin{smallmatrix}0\\ j'\end{smallmatrix}\middle|\kappa\right)$$

$$- (m_\kappa m_{\kappa'})^{\frac{1}{2}}\, N^{-1}\, D\left(\begin{smallmatrix}0\\ \kappa\kappa'\end{smallmatrix}\right)$$

wobei $D\left(\begin{smallmatrix}0\\ \kappa\kappa'\end{smallmatrix}\right)$ die Konstante nicht enthält, sondern direkt aus Gl. (6.4) zu berechnen ist.

Die Formeln (6.4) - (6.7) werden weiter unten für einen LiF Kristall numerisch ausgewertet. Dazu müssen wir zunächst die verschiedenen Eingabegrößen der Theorie spezifizieren. Entsprechende Ausdrücke und eine kurze Beschreibung der verwendeten Maschinenprogramme finden sich im folgenden Abschnitt und im Anhang.

---

*Für Coulombkräfte zwischen entgegengesetzt geladenen Teilchen folgt dies aus der Ladungsneutralität.

III Bestimmung der elektronischen Parameter für LiF

§7 Eine Näherung für Bandenergien und Einteilchenzustände

Die Theorie enthält folgende Größen, die sich auf das Einelektronenspektrum des Kristalls beziehen:

1.) Matrixelemente der Ableitung des Einteilchenpotentials nach einer Rumpfkoordinate:

$$\langle \vec{k}+\vec{q}\, j \,|\frac{\partial V}{\partial \vec{x}(\substack{\ell\\ k})}|\, \vec{k}\, j' \rangle$$

2.) Matrixelemente der translationsinvarianten Coulombwechselwirkung:

$$\langle \vec{q}\, j \,|\, v \,|\, \vec{q}\, j' \rangle$$

3.)Die Einteilchen Greenfunktion. Ihre Pole sind die Bandenergien

$$\epsilon_j(\vec{k})$$

4.) "Transformationskoeffizienten" $T_{jj'j''}(\vec{q}\,\vec{k})$. Sie treten beim Übergang vom Orts- in den Impulsraum auf.

Offensichtlich geht das Einteilchenspektrum in die Rechnung über Eigenwerte und Eigenvektoren ein. Während sich die Energiewerte $\epsilon_j(\vec{k})$ durch einfache Approximationsverfahren in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen* wiedergeben lassen, bereitet die Bestimmung der Eigenvektoren große Schwierigkeiten. Eine befriedigende Energiebandrechnung, die die Eigenfunktionen als rasch konvergente Entwicklung nach einem vollständigen System angibt, liegt für unser Beispiel noch nicht vor. Gerade eine solche Rechnung, die Aussagen über die Wellenfunktionen für beliebige Wellenvektoren** zuließe, wäre aber zur Ermittlung der Parameter (1), (2) und (4) außerordentlich nützlich.

---

* Experimentell bestimmt sind nur Energiedifferenzen und Bankrümmungen an Hauptsymmetriepunkten der kleinen Brillouinzone.

** Übliche quantenmechanische Rechnungen beschränken sich auf die Lösung der Schrödingergleichung für wenige spezielle $\vec{k}$ -Werte

Daher verwenden wir folgendes Approximationsverfahren: Wir stellen das Einteilchenpotential als Summe von radialsymmetrischen Potentialen an den einzelnen Ionen dar. Die Wellenfunktionen nehmen wir als Überlagerungen (Bloch-Summen) von lokalisierten Zuständen an. Bei der Entwicklung der Matrixelemente nach Mehrzentrenintegralen vernachlässigen wir die Drei- und Vierzentrenintegrale und beschränkei uns bei den Zweizentrenintegralen auf solche zwischen höchstens zweitnächsten Nachbarn. Die gute Lokalisierung der Elektronenhüllen der Ionen in Alkalihalogeniden macht das Verfahren plausibel.

In dieser Darstellung ist der Hamiltonoperator nicht diagonal. Die Diagonaldarstellung der $1-G$ -Funktion läßt sich daher nur zusammen mit gedrehten Matrixelementen verwenden, wobei die Drehung durch die Eigenvektoren der Matrix $H_{E\ell}$ in der gewählten Darstellung bestimmt ist.

Die Einteilchen Greenfunktion hängt über die Bewegungsgleichung (3.1) vom Elektron-Ionen-Potential ab. Allerdings geht diese Größe in die Kraftkonstanten direkt als Matrixelement der Potentialableitung ein, während G über eine Integralgleichung, die V enthält, bestimmt ist und sich höchstens näherungsweise als Inverse eines Einteilchen-Hamiltonoperators mit einem durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung renormierten Einteilchenpotential schreiben läßt.

Das Interpolationsverfahren von Koster und Slater[12)] verzichtet darauf, die Greensche Funktion- bzw. die Lösungen der Schrödingergleichung- durch explizite Rechnung zu gewinnen. Vielmehr wird - unter bestimmten Annahmen über die Symmetrieeigenschaften der für den betrachteten Energiebereich relevanten Blochsummen - G als Inverse einer Matrix H^{SK} dargestellt, deren Elemente Matrixelmente eines effektiven Einteilchen-Hamiltonoperators zwischen gebundenen Zuständen, multipliziert mit $\vec{k}$-abhängigen Faktoren, sind. Die Integralparameter wurden dann so angepaßt, daß der durch Lösen der Eigenwertgleichung für H^{SK} gewonnene Bandverlauf mit Meßergebnissen übereinstimmt .

Die in die Formeln für die Kraftkonstanten eingehenden Energienenner (vergl. z.B. (5.8)) enthalten stets Differenzen zwischen besetzten

und unbesetzten Bandenergien. Einen großen Beitrag zu den Kraftkonstanten liefern daher Bänder in der Nähe der Energielücke. Das Valenzband entsteht für unser Beispiel durch Überlagerung der $2p$-Niveaus der F^--Ionen. Das unterste Leitungsband wird durch $2s$-Niveaus am Li^+ bestimmt. Höhere Leitungsbänder werden nicht berücksichtigt.*

Der Slater-Koster-Hamiltonoperator - für jedes $\vec{k}$ eine 4 x 4-Matrix im Raum der $2p$- und $2s$-Zustände - enthält in Zweizentrennäherung bis zu zweitnächsten Nachbarn fünf unabhängige Integralparameter. Eine Analyse der Reflexionsmessungen von Roessler und Walker[13] (vergl. Abb. 2) liefert keine eindeutige Vorschrift zu Bestimmung dieser Größen.

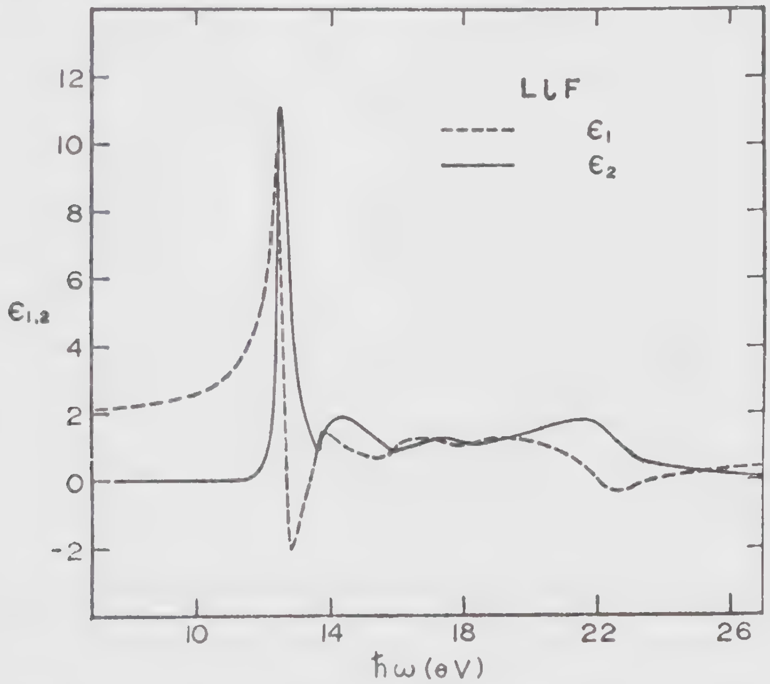


Abb. 2: Reflexionsspektrum von LiF nach Roessler und Walker

Gesichert scheint nach den genannten Autoren eine direkte Bandlücke im Γ-Punkt ($\vec{k} = 0$) von 13.6 eV. Das abgebildete Spektrum kann (bei $\vec{k}$-unabhängig angenommenem Übergangsmatrixelement) durch ein einfaches Bandschema mit relativ schmalen Bändern gedeutet werden. Ein bei der

---

*Eine Mitnahme höherer Bänder würde einmal den Rechnaufwand vervielfachen, zum anderen stehen angeregte Zustände der Ionen aus selbstkonsistenten Rechnungen nicht zur Verfügung.

numerischen Rechnung verwendetes Schema in X - und in L-Richtung findet sich in der Abbildung 3. Der Slater-Koster-Hamiltonoperator wurde jedoch innerhalb der genannten qualitativen Einschränkungen variiert, um den Einfluß des Bandverlaufs auf die Phononendispersion zu untersuchen.

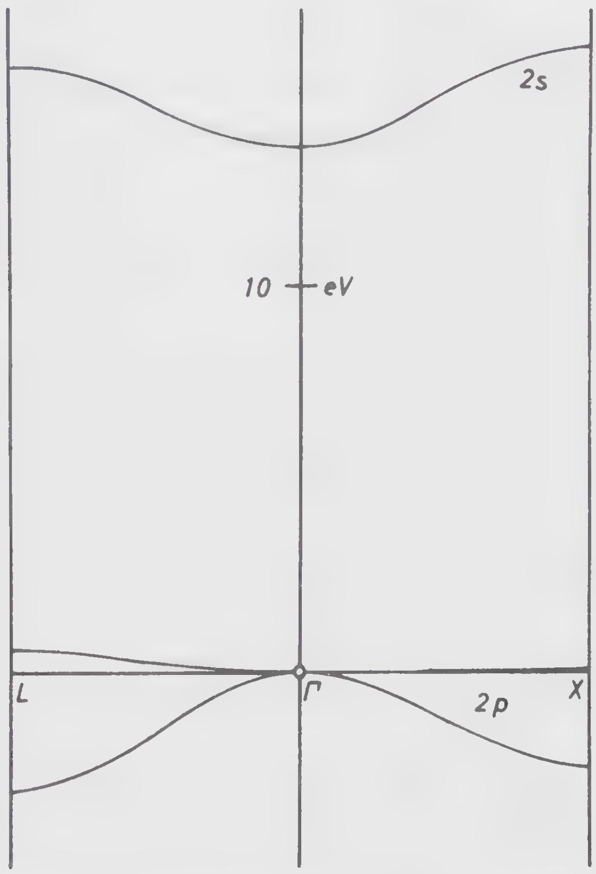


Abb. 3: Bandschema für LiF

Die übrigen Eingabeparamter der Theorie müssen durch numerische Integration erzeugt werden. Berechnungen der Zweizentrenmatrixelemente des Einteilchen-Hamiltonoperators und Röntgenstreuexperimente[24)] deuten darauf hin, daß zur Beschreibung des Valenzbandes in tight-binding-Näherung die von Clementi[14)] errechneten gebundenen Zustände ausreichen. An $2s$-Zuständen stand uns nur die $2s$-Funktion des freien Li-Atoms zur Verfügung. Benutzung dieser Funktion ohne weitere Korrektur führt zu unsinnigen Werten für das Überlappmatrixelement zwischen $2s$ - und $2p$-Funktion und zu einer falschen Größenordnung für die tight-binding-Matrixelemente des Einteilchen-Hamiltonoperators. Die $2s$-

Wellenfunktion ist im Kristall stärker um das Li^+-Ion konzentriert als die Wellenfunktion des freien Atoms. Diese wurde deshalb unter Wahrung der Normierung mit einem Schrumpfungsfaktor $e^{-\alpha r}$ versehen, wo α so bestimmt wurde, daß die Matrixelemente des Einteilchenoperators T + V von gleicher Größenordnung wie die halbempirischen Koster-Slater-Konstanten sind.

Damit ist die Berechnung der Transformationskoeffizienten und Coulombmatrixelemente nur noch ein numerisches Problem. Die Matrixelemente der Potentialableitung - in Zukunft Potentialparameter genannt - werden in Zweizentrennäherung wesentlich durch die Steigung des Potentials im Bereich maximalen Überlapps zwischen den Wellenfunktionen bestimmt.
Während das Li^+-Ion unter Vernachlässigung der Orthogonalisierungs- und Polarisationseffekte für die tiefliegenden $1s$-Elektronen durch ein wasserstoffähnliches Elektron-Ion-Potential beschrieben werden kann, führt die Berücksichtigung der starr mitverschobenen Elektronenhülle bei F^- zu einer komplizierteren Radialabhängigkeit von V. Als Testpotential wurde in den Rechnungen

$$V = -\frac{Z}{r} + Z'\left(1 - e^{-\alpha r}\right)/r \tag{7.1}$$

mit Z der Rumpf und Z' der Hüllenladung benutzt. Das angegebene analytische Potential hat die richtige Singularität und das korrekte asymptotische Verhalten. α ist so zu bestimmen, daß etwa beim doppelten Ionenradius schon die asymptotische Form gilt. Da es jedoch in den Potentialparametern im wesentlichen auf die Steigung des Potentials im Gebiet des maximalen Überlapps zwischen den Wellenfunktionen ankommt, wurden alle so errechneten Potentialparameter mit einer gemeinsamen anpassbaren Konstanten versehen, die das Verhältnis des Li^+- zum F^--Beitrag in den Potentialparametern festlegt.

Eine Beschreibung des zur Berechnung der Integralparameter angewandten Verfahrens findet sich im Anhang A1.

§8 Darstellung der elektronischen Matrixelemente in Zweizentrennäherung nach Eigenfunktionen der kubischen Gruppe

Seien $\langle\vec{r}|\vec{k}_j\rangle$ die exakten Einelektronenwellenfunktionen:

$$(8.1) \qquad \langle\vec{k}_j|H_{El}|\vec{k}'_{j'}\rangle = \epsilon_j(\vec{k})\,\delta_{\vec{k}\vec{k}'}\,\delta_{jj'}$$

Sie sind simultan Eigenfunktionen der Kristalltranslationen mit dem Eigenwert

$$(8.2) \qquad \langle\vec{r}+\vec{l}|\vec{k}_j\rangle = e^{-i\vec{k}\vec{l}}\,\langle\vec{r}|\vec{k}_j\rangle$$

Wir konstruieren Eigenfunktionen zu den Translationen mit gleichem Eigenwert durch Überlagerung von lokalisierten Zuständen bestimmter Symmetrie:

$$(8.3) \qquad \langle\vec{r}|\vec{k}\varrho\rangle =_{Df.} N^{-\frac{1}{2}}\sum_{\vec{l}} e^{-i\vec{k}\vec{l}}\,\varphi_\varrho(\vec{r}-\vec{l})$$

Mit dem System der $\varphi_\varrho(\vec{r}-\vec{l})$ sind diese Funktionen orthogonal und vollständig. In ihnen ist der Einelektronenhamiltonoperator nicht diagonal:

$$\langle\vec{k}\varrho|H_{El}|\vec{k}'\varrho'\rangle =_{Df.} H(\vec{k})_{\varrho\varrho'}\,\delta_{\vec{k}\vec{k}'}$$

Dann ergeben sich die exakten Eigenvektoren (8.1) aus den Funktionen (8.3) durch die Transformation:

$$(8.4) \qquad \langle\vec{r}|\vec{k}j\rangle = \sum_\varrho \langle\vec{r}|\vec{k}\varrho\rangle\langle\varrho|\vec{k}|j\rangle$$

Die $\langle\varrho|\vec{k}|j\rangle$ sind Lösungen der Eigenwertgleichung

$$\sum_{\varrho'} H(\vec{k})_{\varrho\varrho'}\langle\varrho'|\vec{k}|j\rangle = \epsilon_j(\vec{k})\langle\varrho|\vec{k}|j\rangle$$

Zur Darstellung von elektronischen Operatoren genügt es, sie als Matrixelemente zwischen den Funktionen (8.3) zu berechnen und sie dann durch (8.4) in die Diagonaldarstellung von H_{El} zu transformieren.

Wir unterscheiden skalare und vektorielle Operatoren. Ein Vektor-Operator transformiert sich bei Drehung um ein Zentrum wie die Komponente eines polaren Vektors. Mit

$$\frac{\partial V(\vec{r}, x)}{\partial \vec{x}\binom{\ell}{\kappa}} = \frac{\partial}{\partial \vec{x}\binom{\ell}{\kappa}} V_\kappa \left(\vec{r} - \vec{x}\binom{\ell}{\kappa} \right)$$

lassen sich die Potentialparameter über das Blochsche Theorem (8.2) in

$$- e^{i\vec{q}\vec{\ell}} \langle \vec{k}+\vec{q}\, j \,|\, \frac{\partial V_\kappa}{\partial \vec{r}} \,|\, \vec{k}\, j' \rangle$$

mit $\frac{\partial V_\kappa}{\partial \vec{r}}$ der Ableitung in der "nullten" Elementarzelle umwandeln.

$\frac{\partial V_\kappa}{\partial \vec{r}}$ ist ein Vektoroperator, $v(\vec{r}-\vec{r}')$ und H sind skalare Operatoren. $T_{jj'j''}(\vec{q},\vec{k})$ transformiert sich bei Zerlegung nach $T(\vec{q}\vec{k})_{\varsigma\varsigma'\varsigma''}$ wie ein Tensor dritter Stufe, kann also auch als Matrixelement über einen Vektoroperator aufgefaßt werden. Wir bestimmen die unabhängigen Integralparameter in den folgenden Abschnitten dieses Paragraphen.

A. Zweizentrennäherung für skalare Operatoren

Die hier relevanten skalaren Operatoren sind translationsinvariant:

$$\mathcal{O}(\vec{r}+\vec{\ell}) = \mathcal{O}(\vec{r})$$

Die Matrixelemente lauten dann

$$\mathcal{O}(\vec{k})_{\varsigma\varsigma'} = N^{-1} \sum_{\vec{\ell}\vec{\ell}'} e^{-i\vec{k}(\vec{\ell}-\vec{\ell}')} \int d\vec{r}\, \varphi_\varsigma(\vec{r}-\vec{\ell})\, \mathcal{O}\, \varphi_{\varsigma'}(\vec{r}-\vec{\ell}')$$

(8.5)

$$= \sum_{\vec{\ell}} e^{-i\vec{k}\vec{\ell}} \int d\vec{r}\, \varphi_\varsigma(\vec{r})\, \mathcal{O}(\vec{r})\, \varphi_{\varsigma'}(\vec{r}-\vec{\ell})$$

Hier definiert $\varphi_\varrho(\vec{r})$ den Ursprung des bei der Integration(8.5) zugrunde liegenden Koordinationssystems . Bei Drehung um ihn haben die Funktionen φ_ϱ und $\varphi_{\varrho'}$ ein definiertes Transformationsverhalten. Die Zahl der Integralparameter läßt sich daher einschränken, indem man durch Wechsel der Summations- und Integrationsvariablen auf ein Standardzentrum abbildet und die entsprechende Transformation auf die Wellenfunktionsindizes überwälzt:

$$O(\vec{k})_{\varrho\varrho'} = \sum_{\vec{l}_{St.}} \sum_{T_{St.}} e^{-i\vec{k}\, T_{St.} \vec{l}_{St.}} \int d\vec{r}\; \varphi_\varrho(T_{St.}\vec{r})\, O(T_{St.}\vec{r})\, \varphi_{\varrho'}(T_{St.}[\vec{r}-\vec{l}_{St.}])$$

(8.6)

$$= \sum_{\vec{l}_{St}} \sum_{T_{St.}} e^{-i\vec{k}\, T_{St} \vec{l}_{St}} \int d\vec{r}\; \varphi_{T_{St.}\varrho}(\vec{r})\, O(\vec{r})\, \varphi_{T_{St.}}(\vec{r}')$$

Dabei ist $\vec{l}_{St.}$ ein Standardzentrum, und T_{St} ist eine Transformation der kubischen Gruppe, die $\vec{l}_{St}$ in einen allgemeinen Vektor auf derselben Kugelschale $- |\vec{l}| = |\vec{l}_{St.}| -$ transformiert. $T_{St.}\varrho$ ist das Ergebnis der damit kovarianten Transformationen von ϱ , wo ϱ für $2s$-Funktionen als Skalar, für $2p$-Funktionen als kartesische Komponente eines Vektors aufzufassen ist. Wegen der Inversionssymmetrie des Kristalls verschwinden dabei alle Integrale, deren Integranden sich wie Vektorkomponenten transformieren, in deren Richtung keine Komponente des respektiven Standardzentrums weist, wie z.B.

$$\int d\vec{r}\; \varphi_s(\vec{r})\, H\, \varphi_z(\vec{r} - a\vec{n}_x) = \int d\vec{r}\; \varphi_s(\vec{r})\, H\, \varphi_{-z}(\vec{r} - a\vec{n}_x)$$

$$= - \int d\vec{r}\; \varphi_s(\vec{r})\, H\, \varphi_z(\vec{r} - a\vec{n}_x) = 0$$

Als Standardzentrum für nullte, nächste und übernächste Nachbarn wählen wir die Vektoren

a(0,0,0) , a (0,0,1) und a(1,0,1) mit a dem Anion-Kation-Abstand.

Zusammenfassen der Exponentialfaktoren in der Summe (8.5) liefert folgende wesentlich verschiedenen Matrixelemente

$$O(\vec{k})_{ss} = (s|O|s)_0 + 4\,(s|O|s)_2 \{\cos\xi\cos\eta + \cos\xi\cos\zeta + \cos\eta\cos\zeta\}$$

(8.7)

$$O(\vec{k})_{sx} = -2i\,(s|O|z)_1 \sin\xi$$

$$O(\vec{k})_{xx} = 4\,(z|O|z)_2 \cos\xi\,(\cos\eta + \cos\zeta) + 4\,(y|O|y)_2 \cos\eta\cos\zeta$$

$$O(\vec{k})_{xy} = -4\,(x|O|z)_2 \sin\xi\,\sin\eta$$

Dabei wurde

$$\xi =_{Df.} k_x\, a$$

$$\eta =_{Df.} k_y\, a$$

$$\zeta =_{Df.} k_z \cdot a$$

gesetzt. Die Integralparameter $(\alpha|O|\beta)_{\vec{l}^2}$ sind als

$$(\alpha|O|\beta)_{\vec{l}^2} =_{Df.} \int d\vec{r}\, \varrho_\alpha(\vec{r})^* O\, \varrho_\beta(\vec{r}-\vec{l})$$

definiert. Formeln zu ihrer Berechnung finden sich im Anhang A2.

Die übrigen Matrixelemente folgen aus (8.7) wegen Hermitizität der von uns betrachteten Operatoren entweder durch komplexe Konjugation oder nach (8.6) wegen

$$O(\vec{k})_{\varrho\varrho'} = \sum_{\vec{l}} e^{-i\vec{k}\vec{l}} \int d\vec{r}\, \varrho_{T_{\varrho\sigma}\sigma}(\vec{r})\, O\, \varrho_{T_{\varrho\sigma}\sigma'}(\vec{r}-\vec{l})$$

$$= \sum_{\vec{l}} e^{-i(T\vec{k})^T\vec{l}} \int d\vec{r}\, \varrho_\sigma(\vec{r})\, O\, \varrho_{\sigma'}(\vec{r}-\vec{l})$$

$$= O(T_{\varrho\sigma}^T\, \vec{k})_{\sigma\sigma'}$$

durch zyklische Permutation von ξ, η und ζ. $T_{\varrho\sigma}$ ist dabei die Transformation der kubischen Gruppe, die den Index σ in den Index ϱ umwandelt, wenn beide als Skalare bzw. als Komponenten eines Vektors in einem kartesischen System angenommen werden.

B. Operatoren mit Vektorkomponenten - Transformationsverhalten

Die Matrixelemente der Potentialableitung sind nicht mehr diagonal in $\vec{k}$. Mit dem Ion, nach dessen Rumpfkoordinate differenziert wird, als Ursprung des Koordinatensystems lauten sie:

$$(8.8)\quad \langle \vec{k}+\vec{q}\,\varrho | \frac{\partial V}{\partial \vec{x}(\vec{l}_\kappa)} | \vec{k}\,\varrho' \rangle = -N^{-1} e^{i\vec{q}\vec{l}} \sum_{\vec{l}_1,\vec{l}_2} e^{i(\vec{k}+\vec{q})\vec{l}_1 - i\vec{k}\vec{l}_2} \int d\vec{r}\, \frac{\partial V_\kappa}{\partial \vec{r}}\, \varrho_\varrho(\vec{r}-\vec{l}_1)\, \varrho_{\varrho'}(\vec{r}-\vec{l}_2)$$

Je nach Kompatibilität der Funktionen φ_ϱ und $\varphi_{\varrho'}$ untereinander und mit dem Ionenpotential am Ursprung treten Austausch- oder Kernwechselwirkungsintegrale oder beides auf.

Wir behandeln zunächst die Integrale vom Austauschtyp, für die $\vec{l}_1$ oder $\vec{l}_2$, nicht aber $\vec{l}_1$ und $\vec{l}_2$, Null wird. Ihre Beiträge zum Matrixelement (8.8) hängen entweder nur von $(\vec{k}+\vec{q})a \equiv (\xi', \eta', \zeta')$ oder nur von $\vec{k}a \equiv (\xi, \eta, \zeta)$ ab, wenn die Indizes ϱ und ϱ' der Wellenfunktionen zu verschiedenen Darstellungen gehören, so daß nur eine der beiden Wellenfunktionen mit $\frac{\partial V}{\partial \vec{r}}$ am Ursprung des Koordinatensystems zentriert sein kann. Sind ϱ und ϱ' aus derselben Darstellung, so liefern die Austauschintegrale einen Beitrag in (ξ, η, ζ) und einen Beitrag in (ξ', η', ζ').

Coulombintegrale ergeben dagegen mit $\vec{l}_1 = \vec{l}_2$ nur Beiträge in

$$\vec{q}a \equiv (\xi_q, \eta_q, \zeta_q)$$

Eine Liste aller unabhängigen Potentialparameter findet man im Anhang Aus ihnen folgen durch Zusammenfassen der Exponentialfaktoren in Gl. (8.8) die in Tabelle I angeführten wesentlich verschiedenen Potentialmatrixelemente mit

$$(\alpha|\frac{\partial V^K}{\partial x}|\beta)_{\vec{l}} = a^4 \int d\vec{\tau}\, \varphi_\alpha(\vec{\tau})\frac{\partial V^K(\vec{\tau})}{\partial x}\varphi_\beta(\vec{\tau}-\vec{l})$$

$$(\frac{\partial V^K}{\partial x}|\alpha\beta)_{\vec{l}} = a^4 \int d\vec{\tau}\, \frac{\partial V^K(\vec{\tau})}{\partial x}\varphi_\alpha(\vec{\tau}-\vec{l})\varphi_\beta(\vec{\tau}-\vec{l})$$

Die nichtangegebenen Matrixelemente folgen durch komplexe Konjugation oder nach Formel (8.6), wo sich nun auch der Differentiationsindex der Potentialableitung wie eine Vektorkomponente transformiert.

I

$$\langle \vec{k}s|\frac{\partial V^{Li}}{\partial x}|\vec{k}'x\rangle = 2\cos\xi'\,(s|\frac{\partial V^{Li}}{\partial z}|z)_1 + 2[\cos\eta' + \cos\zeta']\,(s|\frac{\partial V^{Li}}{\partial x}|x)_1$$

$$\langle \vec{k}s|\frac{\partial V^{F}}{\partial x}|\vec{k}'x\rangle = 2\cos\xi\,(z|\frac{\partial V^{F}}{\partial z}|s)_1 + 2[\cos\eta + \cos\zeta]\,(x|\frac{\partial V^{F}}{\partial x}|s)_1$$

$$\langle \vec{k}s|\frac{\partial V^{Li}}{\partial x}|\vec{k}\,s\rangle = 4i\,\{\sin\xi\,(\cos\eta + \cos\zeta) - \sin\xi'\,(\cos\eta' + \cos\zeta')\} + 4i\sin\xi_q\,(\cos\eta_q + \cos\zeta_q)\,(\frac{\partial V^{Li}}{\partial z}|ss)_2$$

$$\langle \vec{k}s|\frac{\partial V^{F}}{\partial x}|\vec{k}'s\rangle = 2i\sin\xi_q\,(\frac{\partial V^{F}}{\partial z}|ss)_1$$

$$\langle \vec{k}x|\frac{\partial V^{Li}}{\partial x}|\vec{k}'x\rangle = 2i\sin\xi_q\,(\frac{\partial V^{Li}}{\partial z}|zz)_1$$

$$\langle \vec{k}x|\frac{\partial V^{Li}}{\partial x}|\vec{k}'y\rangle = 2i\sin\eta_q\,(\frac{\partial V^{Li}}{\partial x}|xz)_1$$

$$\langle \vec{k}x|\frac{\partial V^{Li}}{\partial y}|\vec{k}'x\rangle = 2i\sin\eta_q\,(\frac{\partial V^{Li}}{\partial z}|xx)_1$$

$$\langle \vec{k}x|\frac{\partial V^{F}}{\partial x}|\vec{k}'x\rangle = 4i\,\{\sin\xi\,[\cos\eta + \cos\zeta] - \sin\xi'\,[\cos\eta' + \cos\zeta']\}\,(z|\frac{\partial V^{F}}{\partial z}|z)_2 + 4i\sin\xi_q\,[\cos\eta_q + \cos\zeta_q]\,(\frac{\partial V^{F}}{\partial z}|zz)_2$$

$$\langle \vec{k}x|\frac{\partial V^{F}}{\partial x}|\vec{k}'y\rangle = 4i\sin\eta\,[\cos\xi\,(x|\frac{\partial V^{F}}{\partial z}|x)_2 + \cos\zeta\,(y|\frac{\partial V^{F}}{\partial z}|y)_2] - 4i\sin\eta'\cdot[\cos\xi'\,(x|\frac{\partial V^{F}}{\partial x}|z)_2 + \cos\zeta'\,(y|\frac{\partial V^{F}}{\partial y}|z)_2] + 4i\sin\eta_q\cdot[\cos\xi_q\,(\frac{\partial V^{F}}{\partial x}|xz)_2 + \cos\zeta_q\,(\frac{\partial V^{F}}{\partial y}|yz)_2]$$

$$\langle \vec{k}x|\frac{\partial V^{F}}{\partial y}|\vec{k}'x\rangle = 4i\sin\eta\,[\cos\xi\,(x|\frac{\partial V^{F}}{\partial z}|x)_2 + \cos\zeta\,(y|\frac{\partial V^{F}}{\partial z}|y)_2] - 4i\sin\eta'\cdot[\cos\xi'\,(x|\frac{\partial V^{F}}{\partial z}|x)_2 + \cos\zeta'\,(y|\frac{\partial V^{F}}{\partial z}|y)_2] + 4i\sin\eta_q\cdot[\cos\xi_q\,(\frac{\partial V^{F}}{\partial z}|xx)_2 + \cos\zeta_q\,(\frac{\partial V^{F}}{\partial z}|yy)_2]$$

$$\vec{k} \equiv \vec{k}' + \vec{q}$$

Tabelle aller wesentlich verschiedenen Potentialmatrixelemente

C. Transformationsparameter

Nach Gl. (5.5) und (8.4) ist:

$$T(\vec{q}\,\vec{k})^{\mu}_{sp} = \sum_{\alpha,\beta} \langle\alpha|\vec{k}+\vec{q}|s\rangle\langle p|\vec{k}|\beta\rangle \int d\vec{r}\,\langle\vec{q}\mu|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|\vec{k}+\vec{q}|\alpha\rangle\langle\beta|\vec{k}|\vec{r}\rangle$$

$$= \sum_{\alpha,\beta} \langle\alpha|\vec{k}+\vec{q}|s\rangle\langle p|\vec{k}|\beta\rangle\, T(\vec{q}\,\vec{k})^{\mu\alpha\beta}$$

$$T(\vec{q}\,\vec{k})^{\mu\alpha\beta} = N^{-\frac{3}{2}} \sum_{l_1 l_2 l_3} e^{i\vec{k}\vec{l}_1 - i(\vec{k}+\vec{q})\vec{l}_2 + i\vec{k}\vec{l}_3} \int d\vec{r}\,\varrho_\mu(\vec{r}-\vec{l}_1)\,\varrho_\alpha(\vec{r}-\vec{l}_2)\,\varrho_\beta(\vec{r}-\vec{l}_3)$$

$$= N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{l}\,\vec{l}'} e^{-i(\vec{k}+\vec{q})\vec{l} + i\vec{k}\vec{l}'} \int d\vec{r}\,\varrho_\mu(\vec{r})\,\varrho_\alpha(\vec{r}-\vec{l})\,\varrho_\beta(\vec{r}-\vec{l}')$$

Die heraufgezogenen Indizes beziehen sich auf gebundene Zustände kubischer Symmetrie. Folgende Indexkombinationen sind in Zweizentrennäherung bis zu zweitnächsten Nachbarn möglich:

T^{sss}	Am Zentrum Null oder zwischen Null und zweitnächsten Nachbarn
$T^{ssp}\ T^{sps}\ T^{pss}$	Zwischen Null und nächsten Nachbarn
$T^{ppp'}\ T^{pp'p}\ T^{p'pp}$	Zwischen Null und zweitnächsten Nachbarn

Die Koeffizienten $T^{spp'}$ und $T^{pp'p''}$ verschwinden in Zweizentrennäherung bis zu zweitnächsten Nachbarn für völlig verschiedene kubische Indizes wegen der Inversionssymmetrie. Ebenso liefert das Zentrum Null zu $T^{ppp'}$ keinen Beitrag.

Wie in (A) und (B) werden die Integralparameter aller Zentren einer Kugelschale auf solche an einem Standardzentrum zurückgeführt.

Die Transformationskoeffizienten mit Indizes aus verschiedenen Darstellungen lassen sich dann in Analogie zu (B) sofort angeben, da die beiden Funktionen derselben Darstellung jeweils das gleiche Zentrum einnehmen müssen und der Index s eine Skalar vertritt

$$T(\vec{q}\,\vec{k})^{ssx} = 2i \sin\xi \; (ss|z)_1$$

$$T(\vec{q}\,\vec{k})^{sxs} = -2i \sin\xi' \; (ss|z)_1$$

$$T(\vec{q}\,\vec{k})^{xss} = 2i \sin\xi_q \; (ss|z)_1$$

Dabei ist

$$(\alpha\beta|\gamma)_{\vec{\ell}} \; =_{Df.} \int d\vec{r} \; \varphi_\alpha(\vec{r})\,\varphi_\beta(\vec{r})\,\varphi_\gamma(\vec{r}-\vec{\ell})$$

Das Vorzeichen im letzten Koeffizienten folgt aus $(z|ss)_1 = -(ss|z)_1$

$$T(\vec{q}\,\vec{k})^{sxx} = 2\cos\xi_q \; (zz|s)_1 + 2(\cos\eta_q + \cos\zeta_q)\;(xx|s)_1$$

$$T(\vec{q}\,\vec{k})^{xsx} = 2\cos\xi' \; (zz|s)_1 + 2(\cos\eta' + \cos\zeta')\;(xx|s)_1$$

$$T(\vec{q}\,\vec{k})^{xxs} = 2\cos\xi \; (zz|s)_1 + 2(\cos\eta + \cos\zeta)\;(xx|s)_1$$

Wärend in Koeffizienten mit Indizes aus verschiedenen Darstellungen entweder $\vec{k}, \vec{q}$ oder $\vec{k}' =_{Df.} (\vec{k}+\vec{q})$ Argument der trigonometrischen Funktionen ist, hängen die Koeffizienten mit allen Indizes aus derselben Darstellung von allen drei Impulsen ab.

$T(\vec{q}\,\vec{k})^{sss}$ enthält nur gerade Funktionen und einen konstanten Term:

$$\begin{aligned} T(\vec{q}\,\vec{k})^{sss} = (sss)_0 + 4(ss|s)_2 \{ & \cos\xi_q\cos\eta_q + \cos\xi_q\cos\zeta_q + \cos\eta_q\cos\zeta_q \\ & + \cos\xi\cos\eta + \cos\xi\cos\zeta + \cos\eta\cos\zeta \\ & + \cos\xi'\cos\eta' + \cos\xi'\cos\zeta' + \cos\eta'\cos\zeta' \} \end{aligned}$$

$T(\vec{q}\,\vec{k})^{xxy}$ enthält eine ungerade Funktion, die sich auf den ungepaarten Index bezieht und zwei gerade. Aus Inversionssymmetriegründen tritt kein konstanter Beitrag auf.

$$\begin{aligned} T(\vec{q}\,\vec{k})^{xxy} = \; & 4i\sin\eta \; [\cos\xi\,(xx|z)_2 + \cos\zeta\,(yy|z)_2] \\ & - 4i\sin\eta' \; [\cos\xi'\,(xz|x)_2 + \cos\zeta'\,(yz|y)_2] \\ & + 4i\sin\eta_q \; [\cos\xi_q\,(xz|x)_2 + \cos\zeta_q\,(yz|y)_2] \end{aligned}$$

Die übrigen Elemente dieser Reihe ergeben sich durch Vertauschen der Augumente $\vec{h}, \vec{q}$ und $\vec{h}'$. Für den Spezialfall von drei gleichen Indizes lautet der Koeffizient:

$$T(\vec{q}\,\vec{h})^{xxx} = 4i\,(zz|z)_2 \left\{ \sin\xi\,[\cos\eta + \cos\xi] - \sin\xi'\,[\cos\eta' + \cos\xi'] + \sin\xi_q\,[\cos\eta_q + \cos\xi_q] \right\}$$

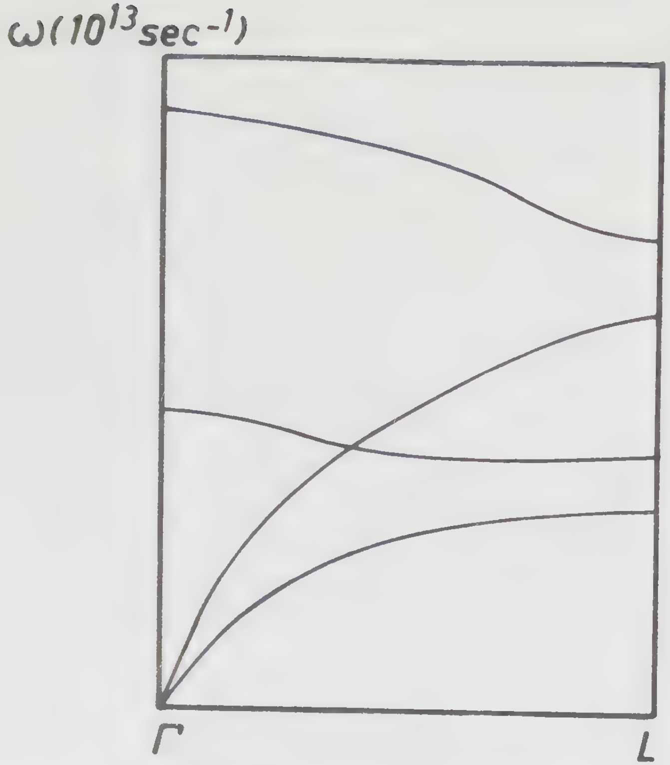
Alle nicht aufgeführten Koeffizienten folgen aus denen dieser Tabelle nach Formel(8.6) angewandt auf kubische Tensoren.

Die unabhängigen Integralparameter werden im Anhang A4 bestimmt.

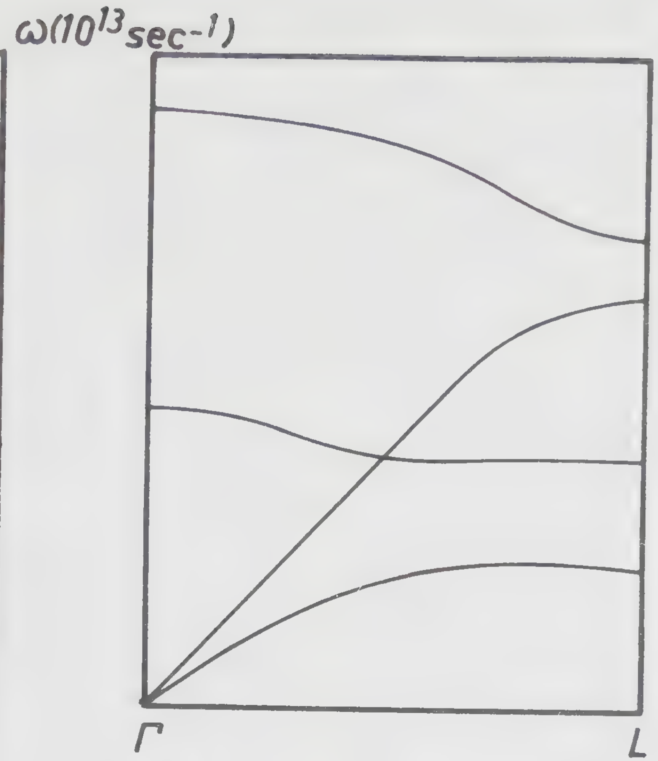
IV Diskussion und Kritik der Ergebnisse

§9 Zur Abhängigkeit der Dispersionskurven vom Elektron-Ion- Potential und der Bandstruktur

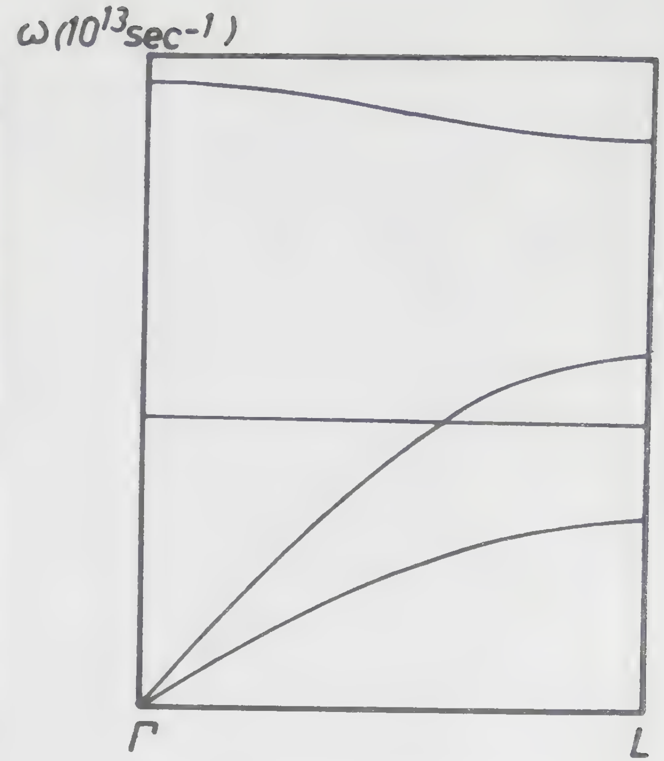
Mit den in III hergeleiteten Approximationsformeln wurde der allgemeine Ausdruck (6.4) für den elektronischen Beitrag zur dynamischen Matrix im Falle von LiF explizit berechnet.
Das im Anhang B2 geschilderte Maschinenprogramm liefert mit den nach Anhang A1 - A4 errechneten elektronischen Parametern und den Coulombkoeffizienten (Kellermannkoeffizienten) der Ion-Ion-Wechselwirkung Dispersionskurven für beliebige Richtungen im erzeugenden Element der Brillouinzone, wobei in die Rechnung fünf frei wählbare Parameter eingehen. Dabei dienen zwei zur Festlegung der Radialableitung des Fluorpotentials, ein Parameter bestimmt das Lithiumpotential und zwei die Ionenladungen von Lithium und Fluor in den Kellermannkoeffizienten. Das Produkt der Ionenladungen und das Produkt der Potentialkoeffizienten wird an die optischen Frequenzen für $\vec{q} = 0$ angepasst. Das Verhältnis von Lithium- zu Fluorladung wurde mit 1:1 angesetzt. Die Abschirmkonstante α im F^--Potenial (vgl. (7.1)) wurde so bestimmt, daß das Potential etwa beim doppelten Ionenradius asymptotisches ($1/r$) Verhalten zeigt. Einzig das Verhältnis von Li- zu F-Potentialmatrixelementen wurde in einem Rechengang variabel belassen.
Für ein Verhältnis von 1:5 erhält man die in Figur 4 bzw. Figur 5 abgebildeten Dispersionszweige. Sie wurden mit verschiedenem Parameter ($\alpha = \frac{9}{R}$ bzw. $\alpha = \frac{12}{R}$ mit R dem Ionenradius von F^-) berechnet. Die Kurven zeigen qualitativ ein Verhalten, das sowohl von Neutronenbeugungsexperimenten als auch von phänomenologischen Rechnungen her bekannt ist. Die von Nüsslein und Schröder[27] berechneten Dispersionszweige findet man in Abbildung 6.
Während man in (1,1,1)-Richtung befriedigende Ergebnisse für die Phononendispersion erhält, liefert der gleiche Parametersatz in (1,0,0)-Richtung instabile Lösungen für die akustischen Zweige. Zwar läßt sich durch Abändern des Verhältnisses der Li^+ zu den F^--Matrixelementen erreichen, daß eine akustische Schwingung -und zwar



<u>Abb.4</u>: Berechnete Dispersionskurven für LiF in (1,1,1)-Richtung. $\alpha = \frac{9}{R_{Ion}}$



<u>Abb.5</u>: Berechnete Dispersionskurven für LiF in (1,1,1)-Richtung. $\alpha = \frac{12}{R_{Ion}}$



<u>Abb.6</u>: Dispersionskurven in (1,1,1)-Richtung nach Schröder

die transversale- in den stabilen Bereich überwechselt, doch geht dies zu Lasten der longitudinalen, die bei Anheben der transversalen umso stärker absinkt. Außerdem verschlechtert sich dabei das Verhalten der Lösungen in (1,1,1)-Richtung.
Die Paramter der Theorie -das sind die Zweizentrenintegrale aus A2 - A4- gehen in die verschiedenen Matrixelemente eines Typs in (1,1,1) -Richtung in äquivalenter Weise, in (1,0,0)-Richtung dagegen nicht mehr symmetrisch ein(vergleiche dazu das im folgenden Absatz angegebene Beispiel). Das legt nahe, für die Instabilität der akustischen Lösungen in (1,0,0)-Richtung die Größenverhältnisse der Integralparameter zueinander, und dabei insbesondere die der Potentialparameter, verantwortlich zu machen, die sich innerhalb der Matrixelemente einer Ionensorte bei Abändern des globalen Verhältnisses von Li^+- zu F^--Elementen nicht ändern. Verhältnisse zwischen einzelnen Integralparametern hängen jedoch empfindlicher von dem genauen Verlauf der Wellenfunktionen und des Testpotentials ab, als symmetrische Kombinationen aus ihnen.
Wir betrachten beispielsweise das Potentialmatrixelement vom Typ

$$\langle \vec{k}+\vec{q}\, s \,|\, \frac{\partial V^F}{\partial x} \,|\, \vec{k}\, x \rangle ,$$

das in unserer Näherung durch die beiden Austauschintegrale $(z|\frac{\partial V^F}{\partial z}|s)_+$ und $(x|\frac{\partial V^F}{\partial x}|s)_+$ bestimmt ist. In (1,1,1)-Richtung tragen beide Potentialparameter in äquivalenter Weise zur $\vec{q}$ -Abhängigkeit von

$$\langle \vec{k}+\vec{q}\, s \,|\, \frac{\partial V^F}{\partial x} \,|\, \vec{k}\, x \rangle , \quad \langle \vec{k}+\vec{q}\, s \,|\, \frac{\partial V^F}{\partial y} \,|\, \vec{k}\, y \rangle \quad \text{und} \quad \langle \vec{k}+\vec{q}\, s \,|\, \frac{\partial V^F}{\partial z} \,|\, \vec{k}\, z \rangle$$

bei. In (1,0,0)-Richtung enthält der $\vec{q}$-abhängige Anteil des ersten Matrixelementes nur $(z|\frac{\partial V^F}{\partial z}|s)_1$, während das Dispersionsverhalten der beiden übrigen nur von $(x|\frac{\partial V^F}{\partial x}|s)_1$ abhängt.
Größenordnung und Vorzeichen der beiden Integrale werden durch das Verhalten des Testpotentials im Überlappungsgebiet der Li^+-2s- mit der F^--2p-Wellenfunktion bestimmt. Das Gebiet maximaler Überlappung der beiden Radialfunktionen (vgl. Abb.7) liegt in der Nähe der Verbindungslinie zwischen den beiden Zentren und zeigt dort das in Figur 8 wiedergegebene Verhalten. Der Winkelfaktor $(\cos\vartheta)^2$ im Integranden des ersten Parameters betont damit repulsive Beiträge des Potentials, während $(\sin\vartheta)^2$ im Integranden von $(x|\frac{\partial V^F}{\partial x}|s)_+$ mehr den attraktiven Anteil abtastet.

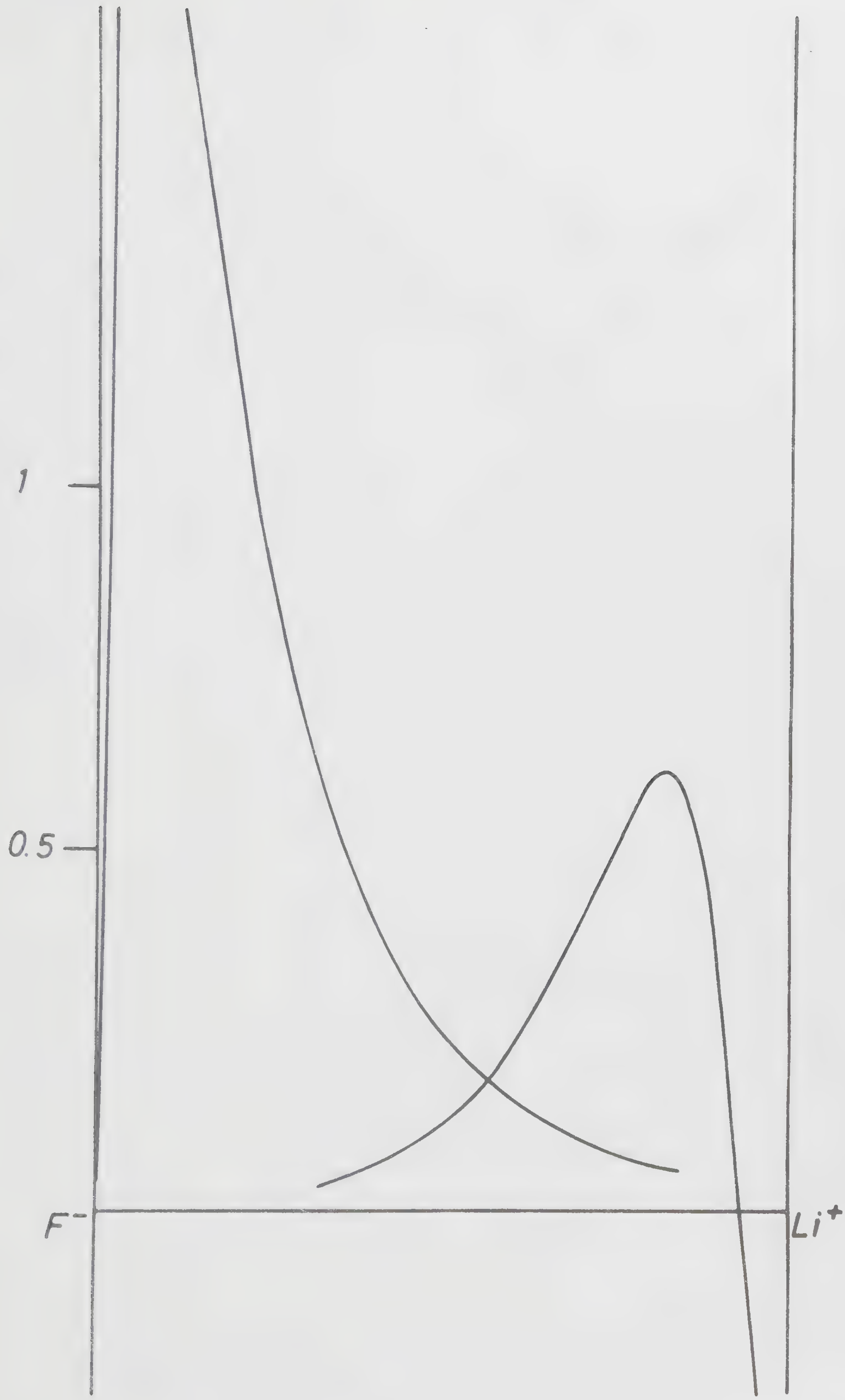


Abb.7: Radialabhängigkeit des 2p-bzw. 2s-Zustandes

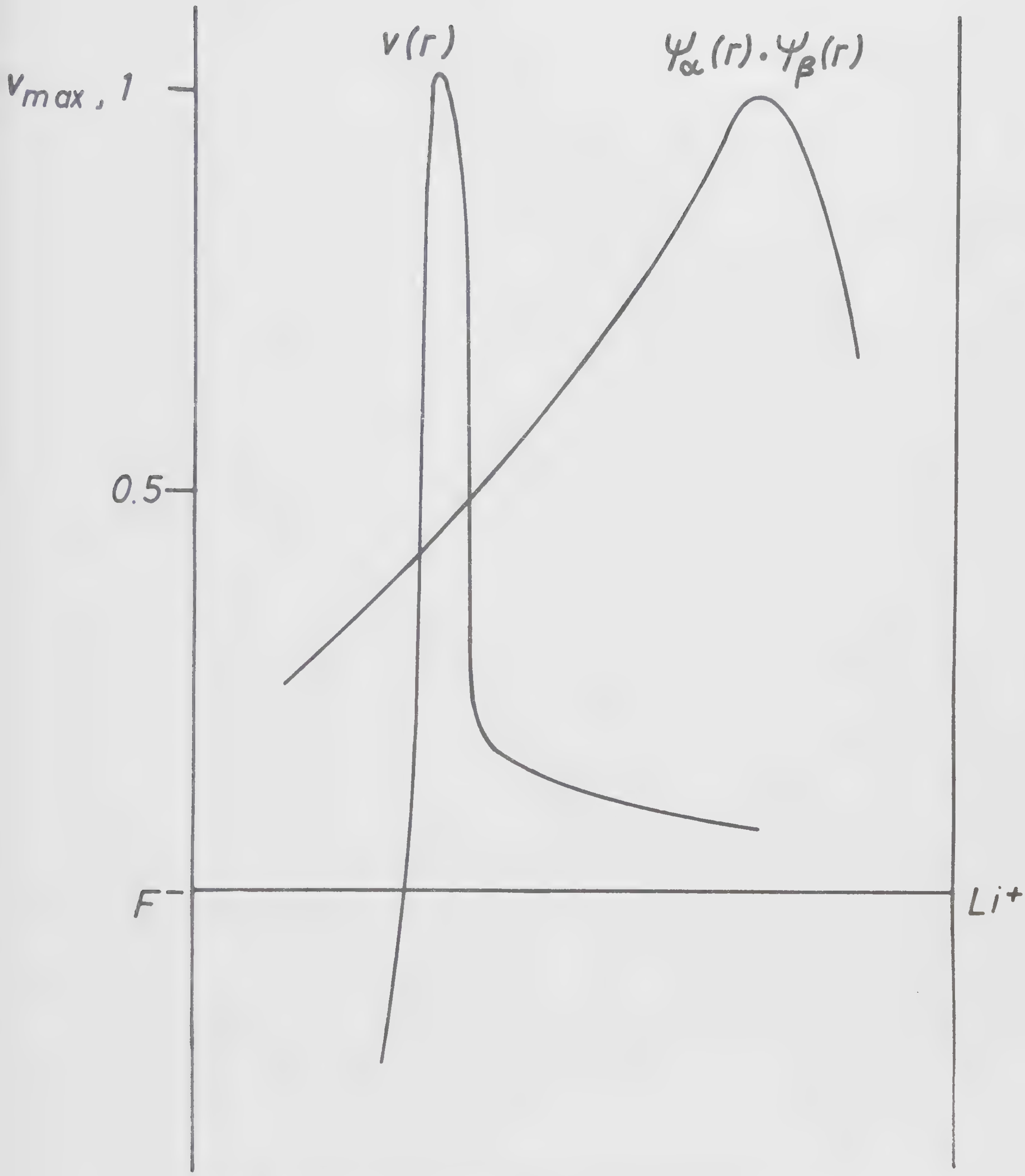
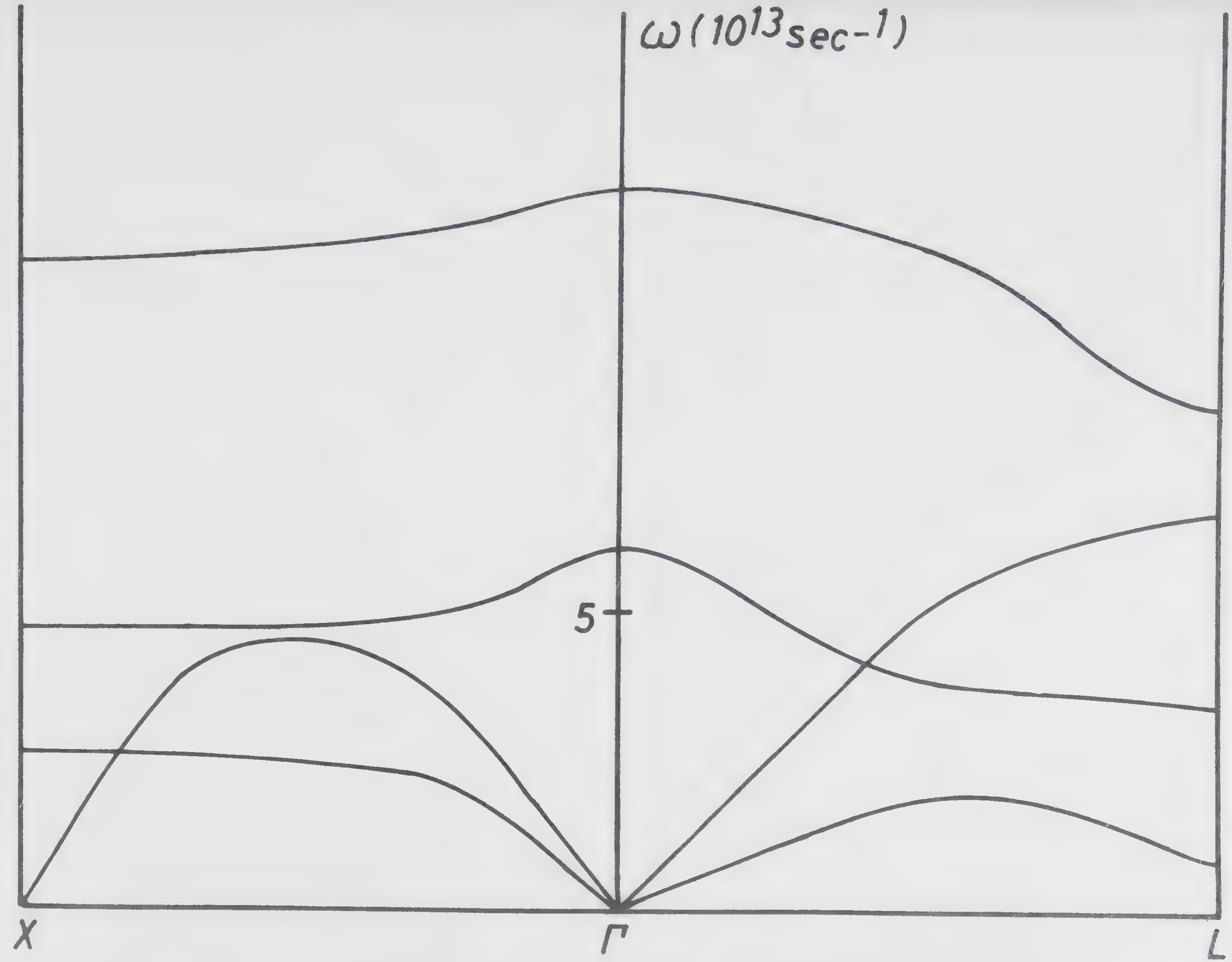


Abb.8: Verhalten von F^--Potential und "Überlapp" auf der Verbindungslinie Anion-Kation

Die Konstruktion eines Elektron-Ion-Potentials, das in allen Hauptsymmetrierichtungen zum korrekten Dispersionsverhalten für die Phononen führt, sollte daher innere Schalen- und Austauscheffekte mitberücksichtigen. Dies ist mit erheblichem numerischen Aufwand verbunden. Mit einem lokalen Potential, das den Repulsionseffekt der F^--Hülle überbetont und die Attraktion in Rumpfnähe vernachlässigt, konnten Dispersionskurven errechnet werden, die in beiden Hauptsymmetrierichtungen stabiles Verhalten zeigen (Abb. 9). Allerdings ist die Übereinstimmung mit phänomenologischen Rechnungen in (1,1,1)-Richtung hier schlechter als bei den weiter oben angegebenen Zweigen. Außerdem sinkt der longitudinal akustische Zweig im Endpunkt auf Null.

Die bisherigen Ergebnisse beziehen sich auf eine fest vorgegebene Bandstruktur, d.h. einen bestimmten Slater-Koster-Hamiltonoperator. Im Verlauf der Rechnungen wurde auch die Abhängigkeit der Phononendispersion von der zugrunde gelegten Bandstruktur kurz untersucht. Dabei ergab sich für alle Dispersionszweige ein deutlicher Absenkungseffekt bei Verkleinerung der Bandlücke. Dieses Resultat läßt sich qualitativ leicht verstehen, denn eine Veringerung der Anregungsenergie begunstigt elektronische Übergänge vom F^-- zum Li^+-Ion, was einer erhöhten Polarisierbarkeit des F^- entspricht. Diese ist stets mit einer Absenkung der Dispersionszweige verbunden. Eine Abänderung der Bandbreiten resultierte in Relativverschiebungen der Dispersionszweige zueinander, wobei die akustischen Zweige verhältnismäßig stärker reagierten als die optischen.

Eine systematische Untersuchung der Phononendispersion in Abhängigkeit von der Bandstruktur kann jedoch nicht losgelöst von einer genaueren Bestimmung des Elektron-Ion-Potentials unternommen werden, das ja in das effektive Einteilchenpotential des Slater-Koster-Hamiltonoperators eingeht. Sie steht noch aus.



<u>Abb.9</u>: Dispersionskurven für ein repulsives Fluor Potential

§10 Abschließende Bemerkungen

Im Laufe dieser Arbeit wurde eine Theorie für den Zusammenhang zwischen elektronischen Zuständen und Gitterschwingungen vorgeschlagen und am Beispiel eines Ionenkristalls (LiF) untersucht. Es wurden zahlreiche Näherungen eingeführt, die im wesentlichen dazu dienten, den Rechenaufwand für unser Beispiel auf ein erträgliches Maß herabzusetzen. Am kritischsten gehen dabei wohl die Approximationen für das Elektron-Ion-Potential und die Ionenwellenfunktionen in die Phononendispersion ein, die sich hier als empfindlichere Sonde für den Potentialverlauf erweist, als beispielsweise Bandberechnungen.
Eine Verbesserung der Potentialapproximation und eine Verknüpfung dieses Potentials mit dem für den Bandverlauf charakteristischen effektiven Einteilchenpotential bleibt späteren Rechnungen vorbehalten.
Es scheint jedoch, das das benutzte Potential einen wenigstens qualitativ akzeptablen Radialverlauf zeigt.

Herrn Prof. Dr. H. Bilz danke ich herzlich für zahlreiche bereitwillig gewährte Diskussionen uber den physikalischen Gehalt der Theorie und für seine große Geduld bei numerischen Schwierigkeiten.
Herr Dipl. Phys. B. Sammel hat mich durch viele nützliche Hinweise bei der Entwicklung der Maschinenprogramme und der Fixierung der elektronischen Parameter unterstützt. Herr Dipl. Phys. V. Nüsslein hat den Fortgang der Arbeit durch Diskussionen über phänomenologische Gitterdynamik gefördert. Beiden Herren sei herzlich gedankt.
Geldmittel für die numerischen Rechnungen, die im Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt durchgeführt wurden, verdanke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

A 1 : Berechnung von Zweizentrenmatrixelementen nach Wahl, Cade und Roothaan

Wir approximieren die Wannier-Funktionen an den einzelnen Zentren durch geeignet modifizierte Wellenfunktionen der freien Ionen. Jede Funktion wird als Produkt einer Linearkombination normierter Slaterorbitale mit einem kubisch harmonischen Winkelfaktor dargestellt, hat also die Form:

$$\text{(A1.1)} \qquad \varphi_\alpha(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} c_i^\alpha \, F_i^\alpha \, r^{n_i^\alpha - 1} \, e^{-\zeta_i^\alpha r} \, K_\alpha(\Omega)$$

Die Parameter der Theorie haben allgemein die Form $(\alpha|\mathcal{O}|\beta)_{\vec{l}}$ bzw. $(\mathcal{O}|\alpha\alpha)_{\vec{l}}$ mit β und α Wellenfunktionen und $\mathcal{O}$ einem Ein-oder Zweiteilchenoperator. $|\vec{l}|$ Bezeichnet den Abstand des zweiten Zentrums vom ersten.Mit den Verbindungslinien der Zentren als Polarachse läßt sich die Azimutwinkelintegration wegen der Symmetrie des Systems geschlossen ausführen.Es entsprechen den

Symbolen	die Funktionen
s	$1/\sqrt{4\pi}$
x	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\vartheta \cos\varphi$
z	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\vartheta$
$\frac{\partial}{\partial x}$	$\sin\vartheta \cos\varphi \, \frac{\partial}{\partial r}$
$\frac{\partial}{\partial z}$	$\cos\vartheta \, \frac{\partial}{\partial r}$

am jeweiligen Zentrum.

Da die genäherten Wellenfunktionen die einfache Funktionsform (A1.1) nur bezüglich des jeweiligen Ionenrumpfes als Ursprung des Koordinatensystems haben , ist es praktisch, die Koordinaten ein und desselben physikalischen Punktes in verschiedenen Wellenfunktionen auch auf verschiedene Koordinatensysteme zu beziehen. (s.Abb.10)

Zur Wahl der Koordinatensysteme

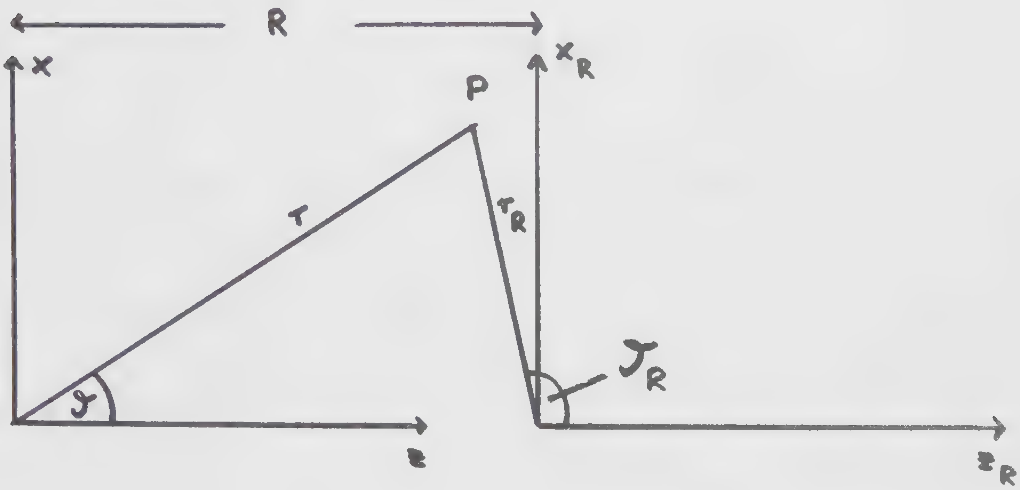


Abb. 10

Zur Darstellung dieser Relativkoordinaten in einem gemeinsamen System, in dem dann auch die Integrationen ausgeführt werden, eignen sich bei Zweizentrenintegralen elliptische Koordinaten.

Wir definieren analog zu Wahl, Cade und Roothaan[25]:

$$r = \frac{R}{2}(\xi + \eta)$$

$$r' = \frac{R}{2}(\xi - \eta)$$

Es folgt:

$$\cos\vartheta = \frac{1 + \xi\eta}{\xi + \eta}; \quad \sin\vartheta = \frac{(\xi^2 + \eta^2 - 1 - \xi^2\eta^2)^{\frac{1}{2}}}{\xi + \eta}$$

$$\cos\vartheta' = \frac{1 - \xi\eta}{\xi - \eta}; \quad \sin\vartheta' = \frac{(\xi^2 + \eta^2 - 1 - \xi^2\eta^2)^{\frac{1}{2}}}{\xi - \eta}$$

Die Funktionaldeterminante der Transformation $(r,\vartheta) \leftrightarrow (\xi,\eta)$ ist

$$\left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2)$$

Wir numerieren die Komponenten des Bra-Vektors mit i ,die des Ket-Vektors mit j . Für das Integral eines beliebigen Einelektronen-operators schreiben wir:

$$\sum_{ij} c_i c_j \, F_i F_j \, \left(\frac{R}{2}\right)^{n_i+n_j+1} \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^{+1} d\eta \, f_{ij}(\xi,\eta)$$

und geben in Anhang A 3 und A 4 die Integranden f_{ij} aller relevanten Einelektron-Integrale an .

Von den Zweiteilchenoperatoren interessiert die Coulombwechselwirkung. Durch Zerlegen von $|\vec{r} - \vec{r}'|^{-1}$ nach Kugelfunktionen ergibt sich:

$$
\begin{aligned}
(\alpha|v|\beta)_R &= \sum_{i,j} c_i^\alpha c_j^\beta F_i^\alpha F_j^\beta \int d\vec{r}\, d\vec{r}' \Big\{ r^{n_i^\alpha - 1} e^{-\xi_i^\alpha} \cdot \\
&\quad \cdot K_\alpha(\Omega) \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\lambda+1} u_\lambda(r, r_R') \cdot \\
&\quad \cdot \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} Y_{\lambda\mu}(\Omega)\, Y_{\lambda\mu}(\Omega_R')^{*} \, r_R'^{\,n_j^\beta - 1} e^{-\xi_j^\beta r_R'} K_\beta(\Omega_R') \Big\} \qquad \textbf{(A1.2)} \\
&= \sum_{i,j} c_i^\alpha c_j^\beta F_i^\alpha F_j^\beta \int dr\, r^2 d\vec{r}' \Big\{ r^{n_i^\alpha - 1} e^{-\xi_i^\alpha r} \frac{4\pi}{2 l_\alpha + 1} \cdot \\
&\quad \cdot u_{l_\alpha}(r, r_R') \, r_R'^{\,n_j^\beta - 1} e^{-\xi_j^\beta r_R'} \Big\} \cdot K_\alpha(\Omega') \, K_\beta(\Omega_R') ,
\end{aligned}
$$

$$u_l(r,r') =_{\mathrm{Df.}} \mathrm{Min}(r,r')^l \big/ \mathrm{Max}(r,r')^{l+1} .$$

Wir setzen

$$r'^{\,n_i+1} S(n_i^\alpha, l_\alpha, \xi_i^\alpha r') =_{\mathrm{Df.}} \int_0^\infty dr\, r^2 \, r^{n_i^\alpha - 1} u_{l_\alpha}(r,r') \, e^{-\xi_i^\alpha r}$$

und erhalten:

$$(\alpha|v|\beta)_R = \sum_{i,j} c_i^\alpha c_j^\beta F_i^\alpha F_j^\beta \frac{4\pi}{2\ell_\alpha+1} \cdot$$

$$\cdot \int d\vec{r}\, r^{n_i^\alpha+1} S(n_i^\alpha, \ell_\alpha, \xi_i^\alpha r)\, r_R^{n_j^\beta-1} e^{-\xi_j^\beta r_R} K_\alpha(\Omega) K_\beta(\Omega_R)$$

S ergibt sich zu

$$S(n,\ell,y) = \int_0^1 dx\, x^{n+\ell+1} e^{-yx} + \int_1^\infty dx\, x^{n-\ell} e^{-yx}$$

Die Integranden f_{ij} finden sich im Anhang A 2.

Die numerische Integration über ξ und η wird in allen Fällen durch eine gemischte Gauss-Laguerre Integration bewältigt. Sie wird im Zusammenhang mit dem Maschinenprogramm zum Errechnen der elektronischen Parameter in Anhang B 1 beschrieben.

A 2: Die unabhängigen Matrixelemente für skalare Operatoren

Für skalare Operatoren sind nur folgende nichtverschwindende , verschiedene Integralparameter möglich:

Am Standardzentrum:	Integrale:
$(0,0,0)$	$(s\|O\|s)_0$; $(x\|O\|x)_0$
$(0,0,1)$	$(s\|O\|z)_1$
$(1,0,1)$	$(s\|O\|s)_2$; $(z\|O\|z)_2$; $(z\|O\|x)_2$; $(y\|O\|y)_2$

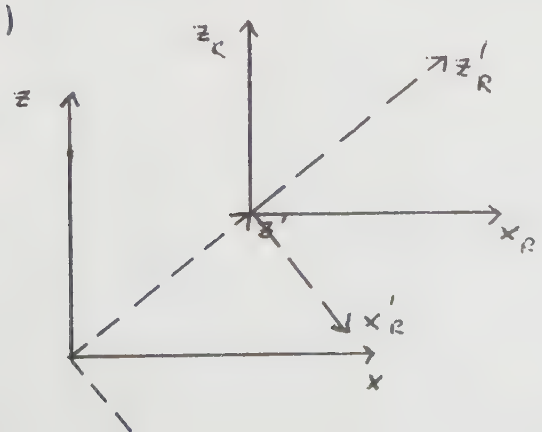
Zweizentrenintegrale sind invariant gegen Rotationen um die Verbindungsachse zwischen den beiden Punkten $\vec{0}$ und $\vec{R}$. Durch Zerlegung der Winkelanteile nach Kugelfunktionen lassen sich die Integralparameter in $(\alpha|O|\beta)_{\vec{R}^<}$ als Liniearkombinationen von Integralen mit der Verbindungslinie als z-Achse darstellen. Wir wählen auch hier eine Klassifizierung nach kubisch-harmonischen Funktionen. Aus Inversionssymmetriegründen müssen sich die Integrale $(z|O|z)_2$, $(y|O|y)_2$ und $(x|O|z)_2$ als Liniearkombinationen von $(z|O|z)_{\sqrt{2}}$ und $(x|O|x)_{\sqrt{2}}$ angeben lassen. Dabei ist:

$$(\alpha|O|\alpha)_{\sqrt{2}} =_{Df.} \int d\vec{r}\; \varphi_\alpha(\vec{r})\, O\, \varphi_\beta(x,y,z-\sqrt{2})$$

Bei Drehen der im Ursprung und in $(1,0,1)$ angebrachten parallel orientierten lokalen Koordinatensysteme in die neue Richtung transformiert sich allgemein:

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}}(z'+x') \; , \quad y = y' ; \quad z = \frac{1}{\sqrt{2}}(z'-x')$$

(A2.1)



Damit folgt

$$(s|\sigma|s)_0 = (s|\sigma|s)_0$$
$$(x|\sigma|x)_0 = (x|\sigma|x)_0$$
$$(s|\sigma|z)_1 = (s|\sigma|z)_1$$

(A2.2)
$$(s|\sigma|s)_2 = (s|\sigma|s)_{\sqrt{2}}$$
$$(z|\sigma|z)_2 = \frac{1}{2}\left\{(z|\sigma|z)_{\sqrt{2}} + (x|\sigma|x)_{\sqrt{2}}\right\}$$
$$(y|\sigma|y)_2 = (x|\sigma|x)_{\sqrt{2}}$$
$$(x|\sigma|z)_2 = \frac{1}{2}\left\{(z|\sigma|z)_{\sqrt{2}} - (x|\sigma|x)_{\sqrt{2}}\right\}$$

Für den Slater-Koster-Hamiltonoperator reduziert sich die Zahl der unabhängigen Integrale von sechs auf fünf, denn in den Formeln für die Kraftkonstanten treten nur Differenzen von Bandenergien auf, sodaß es nur auf die relative Lage der Bänder zueinander ankommt. Wir setzen: $(x|H^{SK}|x)_0 = 0$. Die Eigenvektoren ändern sich dabei nicht. Die übrigen Matrixelemente erhält man, indem man die Säkulargleichung für H^{SK} an bestimmtem $\vec{k}$-Punkten löst. Die $\epsilon_j(\vec{k})$ sind dann Funktionen der Parameter (A2.2), die so durch den angenommenen Bandverlauf bestimmt werden können.

Die Integranden f_{ij} der Zweizentrenintegrale der Coulombwechselwirkung lauten mit Gl.(A1.2) nach ausgeführter Azimutalwinkelintegration:

$(\alpha\|v\|\beta)_R$	$f_{ij}(\xi,\eta)$
$(s\|v\|s)_R$	$0.5(\xi+\eta)^{n_i+2}(\xi-\eta)^{n_j}$
$(s\|v\|z)_R$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}(\xi+\eta)^{n_i+2}(\xi-\eta)^{n_j-1}(1-\xi\eta)$
$(z\|v\|z)_R$	$-1.5(\xi+\eta)^{n_i+1}(\xi-\eta)^{n_j-1}(1-\xi^2\eta^2)$
$(x\|v\|x)_R$	$0.75(\xi+\eta)^{n_i+1}(\xi-\eta)^{n_j-1}(\xi^2+\eta^2-1-\xi^2\eta^2)$

Sie sind noch mit

$$\left(\frac{R}{2}\right)^2 e^{-\frac{R}{2}\zeta_j[\xi-\eta]} \quad S(n_i^\alpha, \ell_\alpha, \frac{R}{2}\zeta_i^\alpha[\xi+\eta])$$

zu multiplizieren.

Bei der Entwicklung der Matrixelemente von skalaren Operatoren nach Vielzentrenintegralen treten auch Beiträge an einem Zentrum auf. Aus Symmetriegründen verschwinden folgende voneinander unabhängige Integralparameter nicht:

$$(s|v|s)_0 \qquad (z|v|z)_0$$

Nach Integration über die Winkelanteile, die hier geschlossen ausgeführt werden kann, ergeben sich eindimensionale Integrale über die Radialvariable. Sie werden numerisch durch eine Laguerre-Integration behandelt. (vergl. Anhang B 1)

Für die Coulombparameter ergibt sich:

$$I = \sum_{i,j} c_i^\alpha c_j^\beta F_i^\alpha F_j^\beta \frac{4\pi}{2\ell_\alpha+1} \int_0^\infty dr\, r^{n_i^\alpha+n_j^\beta+2} e^{-\zeta_j r} \cdot$$

$$\cdot\, S(n_i^\alpha, \ell_\alpha, \zeta_i^\alpha r)$$

$(\alpha\|v\|\alpha)_0$	f_{ij}	
$(s\|v\|s)_0$	$4\pi\, r^{n_i+n_j+2}$	$\Big\}\ e^{-\zeta_j r}\, S(n_i, \ell, \zeta_i r)$
$(z\|v\|z)_0$	$\frac{4\pi}{3}\, r^{n_i+n_j+2}$	

A 3 : Die unabhängigen Matrixelemente für vektorielle Operatoren

Austauschintegrale

Der Differentiationsindex transformiert sich unter Drehspiegelungen wie eine p-Funktion. Daher trägt das Zentrum $\vec{O}$, d.h. $\vec{\ell}_1 = \vec{\ell}_2 = 0$ nichts bei, da der Integrand stets eine ungerade Anzahl von p-Funktionen enthält und der Kristall inversionssymmetrisch ist. Das Standardzentrum (0,0,1) tritt in Austauschintegralen zwischen nächsten Nachbarn, d.h. physikalisch ungleichwertigen Zentren auf, (1,0,1) in Integralen zwischen physikalisch gleichwertigen Punkten.

Im ersten Fall ist eine Funktion im Integranden der LiF Austauschintegrale die Li^+-2s-Funktion, die andere eine F^--2p-Funktion, während im zweiten beide Funktionen zur gleichen Darstellung der kubischen Gruppe gehören. Demnach verschwinden folgende Integralparameter nicht schon aus Symmetriegründen:

Am Zentrum (0,0,1):

$$(s|\frac{\partial V^{Li}}{\partial z}|z)_1 \quad (s|\frac{\partial V^{Li}}{\partial x}|x)_1 \quad (z|\frac{\partial V^{F}}{\partial z}|s)_1 \quad (x|\frac{\partial V^{F}}{\partial x}|s)_1$$

Am Zentrum (1,0,1):

$$(s|\frac{\partial V^{Li}}{\partial z}|s)_2$$

$$(z|\frac{\partial V^{F}}{\partial z}|z)_2 \quad (z|\frac{\partial V^{F}}{\partial z}|x)_2 \quad (z|\frac{\partial V^{F}}{\partial x}|z)_2 \quad (y|\frac{\partial V^{F}}{\partial y}|z)_2 \quad (y|\frac{\partial V^{F}}{\partial z}|y)_2$$

Die übrigen sind entweder Null, oder folgen durch Operationen der kubischen Gruppe, die das Standardzentrum $\vec{R}$ invariant lassen.

Kernwechselwirkungsintegrale

Sie sind in unserer Näherung nur zwischen Funktionen zur gleichen Darstellung möglich. Man erhält:

Am Zentrum (0,0,1):

$$\left(\frac{\partial V^F}{\partial z} \middle| ss\right)_1$$

$$\left(\frac{\partial V^{Li}}{\partial z} \middle| zz\right)_1 \quad \left(\frac{\partial V^{Li}}{\partial x} \middle| zz\right)_1 \quad \left(\frac{\partial V^{Li}}{\partial x} \middle| xz\right)_1$$

Am Zentrum(1,0,1):

$$\left(\frac{\partial V^{Li}}{\partial z} \middle| ss\right)_2$$

$$\left(\frac{\partial V^F}{\partial z} \middle| zz\right)_2 \quad \left(\frac{\partial V^F}{\partial z} \middle| zx\right)_2 \quad \left(\frac{\partial V^F}{\partial z} \middle| xx\right)_2 \quad \left(\frac{\partial V^F}{\partial z} \middle| yy\right)_2 \quad \left(\frac{\partial V^F}{\partial y} \middle| yz\right)_2$$

Alle übrigen Kernwechselwirkungselemente folgen wieder durch Operationen der kubischen Gruppe, die Standardzentren invariant lassen, oder sind Null.

Damit folgen die Potentialparameter in Zweizentren-tight-binding-Näherung. Beim Entwickeln der Matrixelemente nach Integralparametern wird noch für

Austauschintegrale die Gleichung $\left(\alpha \middle| \frac{\partial V^K}{\partial r_\beta} \middle| \gamma\right) = \left(\beta \middle| \frac{\partial V^K}{\partial r_\alpha} \middle| \gamma\right)$

und für Kernwechselwirkungselemente die Beziehung $\left(\frac{\partial V^K}{\partial r_\alpha} \middle| \beta\gamma\right) = \left(\frac{\partial V^K}{\partial r_\alpha} \middle| \gamma\beta\right)$

ausgenutzt. Die erste Formel folgt aus der angenommenen Rotationssymmetrie der Ionenbeiträge zum Potential.

Die Integralparameter der Potentialableitungselemente lassen sich wie im skalaren Fall auf eine geringere Zahl reduzieren, wenn man die Achsialsymmetrie der Zweizentrennäherung ausnutzt. Bei Klassifikation nach kubisch harmonischen Funktionen ergeben sich mit den Transformationsformeln (R2J) für Matrixelemente zwischen zweitnächsten Nachbarn folgende Vereinfachungen:

Für Austauschintegrale:

$$(s|\frac{\partial V^{Li}}{\partial z}|s)_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s|\frac{\partial V^{Li}}{\partial z}|s)_{\sqrt{2}}$$

$$(z|\frac{\partial V^F}{\partial z}|z)_2 = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left\{(z|\frac{\partial V^F}{\partial z}|z)_{\sqrt{2}} + 2(x|\frac{\partial V^F}{\partial z}|x)_{\sqrt{2}} + (x|\frac{\partial V^F}{\partial x}|z)_{\sqrt{2}}\right\}$$

$$(x|\frac{\partial V^F}{\partial z}|x)_2 = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left\{(z|\frac{\partial V^F}{\partial z}|z)_{\sqrt{2}} - (x|\frac{\partial V^F}{\partial x}|z)_{\sqrt{2}}\right\}$$

$$(x|\frac{\partial V^F}{\partial x}|z)_2 = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left\{(z|\frac{\partial V^F}{\partial z}|z)_{\sqrt{2}} - 2(x|\frac{\partial V^F}{\partial z}|x)_{\sqrt{2}} + (x|\frac{\partial V^F}{\partial x}|z)_{\sqrt{2}}\right\}$$

$$(y|\frac{\partial V^F}{\partial z}|y)_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x|\frac{\partial V^F}{\partial z}|x)_{\sqrt{2}}$$

$$(y|\frac{\partial V^F}{\partial y}|z)_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x|\frac{\partial V^F}{\partial x}|z)_{\sqrt{2}}$$

Für Kernwechselwirkungsintegrale:

$$(\frac{\partial V^F}{\partial z}|zz)_2 = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left\{(\frac{\partial V^F}{\partial z}|zz)_{\sqrt{2}} + 2(\frac{\partial V^F}{\partial x}|xz)_{\sqrt{2}} + (\frac{\partial V^F}{\partial z}|xx)_{\sqrt{2}}\right\}$$

$$(\frac{\partial V^F}{\partial x}|xz)_2 = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left\{(\frac{\partial V^F}{\partial z}|zz)_{\sqrt{2}} - (\frac{\partial V^F}{\partial z}|xx)_{\sqrt{2}}\right\}$$

$$\left(\frac{\partial V^F}{\partial z}\middle|xx\right)_2 = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left\{\left(\frac{\partial V^F}{\partial z}\middle|zz\right)_{\sqrt{2}} - 2\left(\frac{\partial V^F}{\partial x}\middle|xz\right)_{\sqrt{2}} + \left(\frac{\partial V^F}{\partial z}\middle|xx\right)_{\sqrt{2}}\right\}$$

$$\left(\frac{\partial V^F}{\partial z}\middle|yy\right)_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\partial V^F}{\partial z}\middle|xx\right)_{\sqrt{2}}$$

$$\left(\frac{\partial V^F}{\partial y}\middle|yz\right)_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\partial V^F}{\partial x}\middle|xz\right)_{\sqrt{2}}$$

Die verbleibenden 12 unabhängigen Integrale erhalten nach Integration über den Azimutalwinkel nach Anhang A 1 folgende Winkelfaktoren

Austausch

$(s\|\frac{\partial V}{\partial z}\|s)$	$0.5 \cos\vartheta$
$(s\|\frac{\partial V}{\partial x}\|x)$	$\frac{\sqrt{3}}{4} \sin\vartheta \sin\vartheta_R$
$(s\|\frac{\partial V}{\partial z}\|z)$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \cos\vartheta \cos\vartheta_R$
$(x\|\frac{\partial V}{\partial x}\|s)$	$\frac{\sqrt{3}}{4} \sin\vartheta^2$
$(z\|\frac{\partial V}{\partial z}\|s)$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \cos\vartheta^2$
$(z\|\frac{\partial V}{\partial z}\|z)$	$1.5 \cos\vartheta^2 \cos\vartheta_R$
$(x\|\frac{\partial V}{\partial x}\|z)$	$0.75 \sin\vartheta^2 \cos\vartheta_R$
$(x\|\frac{\partial V}{\partial z}\|x)$	$0.75 \sin\vartheta \cos\vartheta \sin\vartheta_R$

Kernwechselwirkung

$(\frac{\partial V}{\partial z}\|ss)$	$0.5 \cos\vartheta$
$(\frac{\partial V}{\partial z}\|xx)$	$0.75 \cos\vartheta \sin^2\vartheta_R$
$(\frac{\partial V}{\partial z}\|zz)$	$1.5 \cos\vartheta \cos\vartheta_R^2$
$(\frac{\partial V}{\partial x}\|xz)$	$0.75 \sin\vartheta \sin\vartheta_R \cos\vartheta_R$

Die zugehörigen Integranden lauten in ellliptischen Koordinaten

Tabelle II: Integranden der Potentialparameter

	Austauschintegrale
$(s\|\frac{\partial V}{\partial z}\|s)$	$0.5\,(\xi+\eta)^{n_i-1}(\xi-\eta)^{n_j}(1+\xi\eta)$
$(s\|\frac{\partial V}{\partial x}\|x)$	$\frac{\sqrt{3}}{4}(\xi+\eta)^{n_i-1}(\xi-\eta)^{n_j-1}(\xi^2+\eta^2-1-\xi^2\eta^2)$
$(s\|\frac{\partial V}{\partial z}\|z)$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}(\xi+\eta)^{n_i-1}(\xi-\eta)^{n_j-1}(1-\xi^2\eta^2)$
$(x\|\frac{\partial V}{\partial x}\|s)$	$\frac{\sqrt{3}}{4}(\xi+\eta)^{n_i-2}(\xi-\eta)^{n_j}(\xi^2+\eta^2-1-\xi^2\eta^2)$
$(z\|\frac{\partial V}{\partial z}\|s)$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(\xi+\eta)^{n_i-2}(\xi-\eta)^{n_j}(1+\xi\eta)^2$
$(z\|\frac{\partial V}{\partial z}\|z)$	$-1.5\,(\xi+\eta)^{n_i-2}(\xi-\eta)^{n_j-1}(1-\xi^2\eta^2)(1+\xi\eta)$
$(x\|\frac{\partial V}{\partial x}\|z$	$-0.75\,(\xi+\eta)^{n_i-2}(\xi-\eta)^{n_j-1}(\xi^2+\eta^2-1-\xi^2\eta^2)(1-\xi\eta)$
$(x\|\frac{\partial V}{\partial z}\|x)$	$0.75\,(\xi+\eta)^{n_i-2}(\xi-\eta)^{n_j-1}(\xi^2+\eta^2-1-\xi^2\eta^2)(1+\xi\eta)$
(Faktor)	$\cdot\, e^{-\frac{R}{2}(\zeta_i+\zeta_j)\xi} \cdot e^{+\frac{R}{2}(\zeta_i-\zeta_j)\eta} \cdot DV(\frac{R}{2}[\xi+\eta])$

	Kernwechselwirkungsinstegrale
$(\frac{\partial V}{\partial z}\|ss)$	$0.5\,(\xi-\eta)^{n_i+n_j-1}(1+\xi\eta)$
$(\frac{\partial V}{\partial z}\|xx)$	$0.75\,(\xi-\eta)^{n_i+n_j-3}(\xi^2+\eta^2-1-\xi^2\eta^2)(1+\xi\eta)$
$(\frac{\partial V}{\partial x}\|xz)$	$-0.75\,(\xi-\eta)^{n_i+n_j-3}(\xi^2+\eta^2-1-\xi^2\eta^2)(1-\xi\eta)$
$(\frac{\partial V}{\partial z}\|zz)$	$1.5\,(\xi-\eta)^{n_i+n_j-3}(1-\xi^2\eta^2)(1-\xi\eta)$
(Faktor)	$e^{-\frac{R}{2}(\zeta_i+\zeta_j)\xi} \cdot e^{+\frac{R}{2}(\zeta_i+\zeta_j)\eta} \cdot DV(\frac{R}{2}[\xi+\eta])$

$$DV(r) = \frac{\partial V(r)}{r^4 \cdot \partial r}$$

A 4 Die unabhängigen Integralparameter für die Transformationskoeffizienten

In Analogie zu A2 und A3 läßt sich die Zahl der eingehenden Integralparameter vermindern. Man erhält für die Integrale zwischen nächsten und zweitnächsten Nachbarn

$$(ss|s)_2 = (ss|s)_{\sqrt{2}}$$

$$(zz|z)_2 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left\{ (zz|z)_{\sqrt{2}} + 2\,(xz|x)_{\sqrt{2}} + (xx|z)_{\sqrt{2}} \right\}$$

$$(xx|z)_2 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left\{ (zz|z)_{\sqrt{2}} - 2\,(xz|x)_{\sqrt{2}} + (xx|z)_{\sqrt{2}} \right\}$$

$$(xz|x)_2 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left\{ (zz|z)_{\sqrt{2}} - (xx|z)_{\sqrt{2}} \right\}$$

$$(yy|z)_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (xx|z)_{\sqrt{2}}$$

$$(yz|y)_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (xz|x)_{\sqrt{2}}$$

Hier befinden sich jeweils zwei Funktionen am Zentrum Null. Aus rechentechnischen Gründen wird der Radialanteil dieses Produkts wieder als Linearkombination normierter Slater-Orbitale dargestellt, während die Winkelfaktoren in ihrer ursprünglichen Form eingehen. Man erhält Überlapp-ähnliche Ausdrücke:

$$(\alpha\beta|\gamma) = \sum_{ij} c_i^{\alpha\otimes\beta} c_j^{\gamma} F_i^{\alpha\otimes\beta} F_j^{\gamma} \int d\vec{r}\; r^{n_i^{\alpha\otimes\beta}-1} e^{-\zeta_i^{\alpha\otimes\beta} r} \cdot r_R^{n_j^{\gamma}-1} e^{-\zeta_j^{\gamma} r} K_\alpha(\Omega) K_\beta(\Omega) K_\gamma(\Omega_R)$$

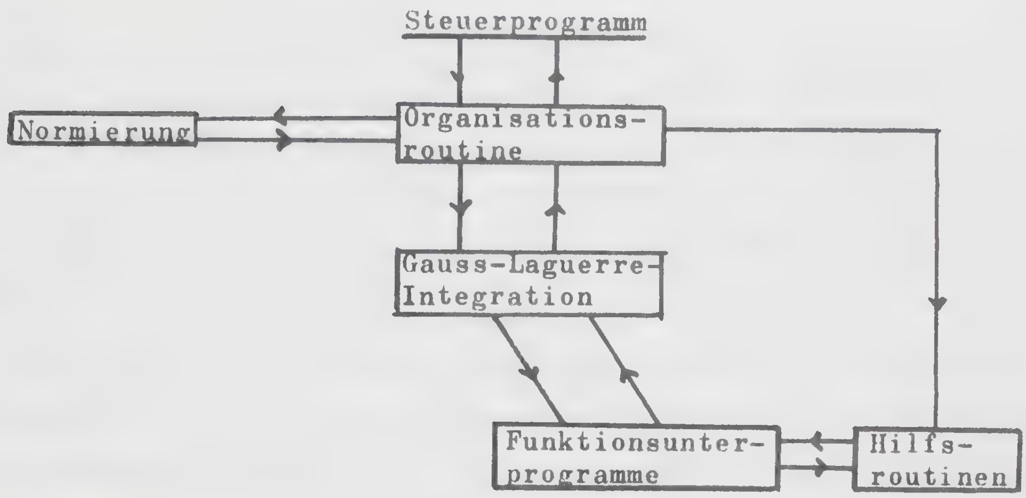
bzw. explizit:

$(\alpha\beta\|\chi)_R$	$f_{ij}(\xi,\eta)$
ss | s)	$\frac{0.5}{\sqrt{4\pi}} (\xi+\eta)^{m_i} (\xi-\eta)^{m_j}$
ss | z)	$-0.5 \sqrt{\frac{3}{4\pi}} (\xi+\eta)^{m_i} (\xi-\eta)^{m_j-1} (1-\xi\eta)$
zz | s)	$\frac{1.5}{\sqrt{4\pi}} (\xi+\eta)^{m_i-2} (\xi-\eta)^{m_j} (1+\xi\eta)^2$
xx | s)	$\frac{0.75}{\sqrt{4\pi}} (\xi+\eta)^{m_i-2} (\xi-\eta)^{m_j} (\xi^2+\eta^2-1-\xi^2\eta^2)$
zz | z)	$-1.5 \sqrt{\frac{3}{4\pi}} (\xi+\eta)^{m_i-2} (\xi-\eta)^{m_j-1} (\xi\eta+1)(1-\xi^2\eta^2)$
xx | z)	$-0.75 \sqrt{\frac{3}{4\pi}} (\xi+\eta)^{m_i-2} (\xi-\eta)^{m_j-1} (\xi^2+\eta^2-1-\xi^2\eta^2)(1-\xi\eta)$
xz | x)	$0.75 \sqrt{\frac{3}{4\pi}} (\xi+\eta)^{m_i-2} (\xi-\eta)^{m_j-1} (\xi^2+\eta^2-1-\xi^2\eta^2)(1+\xi\eta)$

$$\cdot\, e^{-\frac{R}{2}(\zeta_i+\zeta_j)\xi} \cdot e^{-\frac{R}{2}(\zeta_i-\zeta_j)\eta}$$

B 1 Numerische Bestimmung der elektronischen Parameter

Die Maschinenprogramme zur Berechnung der im Anhang A angegebenen unabhängigen Integralparameter arbeiten nach folgendem Schema:



Dabei dient das Steuerprogramm zur Festlegung der Anzahl der Integrale, die mit einem bestimmten Integranden berechnet werden sollen, nach Maßgabe der Steuerzahlen LL und KR . Die Organisationsroutine wird vom Steuerprogramm gerufen. Sie liest die Radialfunktionen des Matrixelementes ein und führt im wesentlichen die Summation über die Slater-Komponenten der Radialfunktionen mit den richtigen Gewichten (vergl. Formel A1.1) und Normierungsfaktoren aus. Außerdem liest sie (für Potentialparameter) die Kenngrößen des,Potentials, den Zentrenabstand und einen Steuerindex NCOUL (für Coulombparameter) ein und stellt diese Infomation den Hilfsroutinen zur Verfügung. Für jede Kombination von Slaterkomponenten an den beiden Zentren wird von ORGA das Integrationsprogramm GAULAG aufgerufen, das die zweidimensionale Integralion des jeweiligen Integranden nach der Formel*

* Vergleich dazu (28), S.886 und S.890. Die Tabellen für die Abszissen und Gewichte der beiden Integrationen finden sich im gleichen Werk, S.916 und S.923

$$\int_1^\infty d\tilde{\xi} \int_{-1}^{+1} d\eta \, e^{-\alpha\tilde{\xi}} f(\tilde{\xi},\eta) = \frac{e^{-\alpha}}{\alpha} \int_0^\infty d\xi \, e^{-\xi} f\left(\frac{\xi}{\alpha}+1,\eta\right)$$

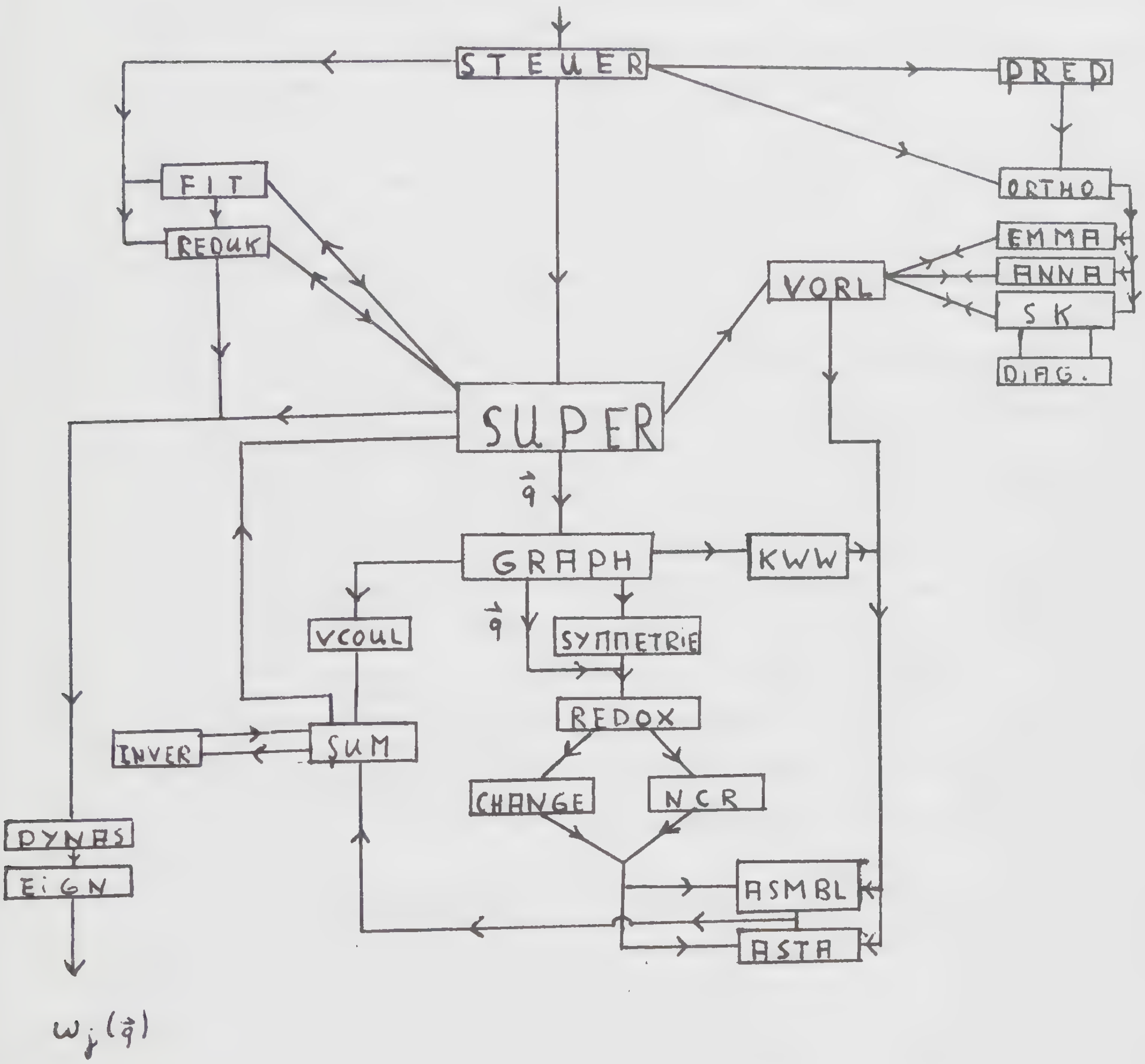
$$\approx \frac{e^{-\alpha}}{\alpha} \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{M} w_i v_k \, f\left(\frac{x_i}{\alpha}+1, y_k\right)$$

mit x_i bzw. y_k den Nullstellen der Laguerre- bzw. Legendre-Polynome und w_i bzw. v_k den respektiven Gewichten durchführt. Von **GAKLAG** wird das jeweilige Integranden-Funktionsunterprogramm angesprochen, das seinerseits eventuell nötige Hilfsroutinen, wie die Potentialableitung oder (für Coulombparameter) die Funktion $S(n,\ell,\tau)$ abruft.

Organisations- und Integrationsroutine sowie die Normierungsfunktion **FNORM** sind allen Programmen gemeinsam, während Steuerprogramm, Integrandenfunktionen und Hilfsroutinen vom Integraltyp abhängen.

B 2 Berechnung der dynamischen Matrix

Das Maschinenprogramm "DISPERSIONSKURVEN" dient im wesentlichen zur Auswertung von (6.4). Es arbeitet nach folgendem Schema



Das Hauptprogramm STEUER dient zum Einlesen aller Kenngrößen, insbesondere der Einteilung der Brillouinzone, der Kellermannkoeffizienten und des elektronischen Hamiltonoperators. In der Vorbereitungsroutine PREP werden die elektronischen Parameter erstellt und in ORTHO auf einen Satz von orthonormalisierten Wellenfunktionen nach dem Verfahren von Löwdin[29] umgerechnet. Die Überlappmatrixelemente werden dabei in linearer Näherung berücksichtigt.
STEUER ruft SUPER, von dem aus einerseits über VORL die Routinen EMMA, ANNA, SK aufgerufen werden, die mit der aus ORTHO übernommenen Information alle elektronischen Matrixelemente für das erzeugende Element der Brillouinzone erstellen und numerieren, andererseits die Routine GRAPH angesprochen wird.
Hier wird im wesentlichen die Formel (6.4) ausgewertet. Dazu dient ein Satz von Unterprogrammen SYMMETRIE, der einen beliebigen $\vec{k}$-Vektor in der Brillouinzone erzeugt, und die Programmteile REDOX und CHANGE. Sie bestimmen zu jedem Argument $\vec{k}$ bzw. $\vec{k}'$ nach Gleichung (8.6) durch Rücktransformation das erzeugende Element aus VORL, das durch die Nummer NCR gekennzeichnet ist. Die Unterprogramme ASMBL und ASTA transformieren alle Matrixelemente in die Diagonaldarstellung von H^{SK}. Zusammen mit den nur vom Phononwellenvektor abhängigen Coulomb- und Kernwechselwirkungselementen aus VCOUL und KWW werden diese Resultate nach Auflösen der Matrixgleichung für die effektive Wechselwirkung (INVER) für jedes $\vec{q}$ addiert (SUM). Das Resultat steht dann SUPER zu Verfügung.
Es wird zusammen mit den Kellermannkoeffizienten für $\vec{q} = 0$ der Subroutine FIT unterworfen, die das Produkt der Potentialparameter und der Ionenladungen an die optischen Frequenzen für anpasst. REDUK sorgt für Erfüllung der Translationsbedingung (1.2). In DYNAS wird endlich die dynamische Matrix aufgestellt, aus der nach Diagonalisierung (EIGN) die Frequenzen $\omega_j(\vec{q})$ folgen.

Literaturverzeichnis

1) B. G. Dick and A. W. Overhauser, Phys. Rev. 112,90,1958
2) A.D.W. Woods,W. Cochran and B. N. Brockhouse, Phys. Rev.119,980,1960
3) U. Schröder, Sol. State Commun. 4, 347,1966
4) J. Bardeen and D. Pines, Phys. Rev. 99,1140,1955
5) W. A. Harrison, Phys. Rev. 129, 2503 und 2512, 1963
6) T. Schneider und E. Stoll, Phys. Kond. Materie 152,1,1966
7) W. Brenig, Z. für Physik 171,60,1963
8) D. R. Fredkin and N. R. Werthamer, Phys. Rev. 158,527,1955
9) N. S. Gillis and N. R. Werthamer, Phys. Rev. 167,607,1968
10) K. B. Tolpygo and V. S. Mashkevitch, Soviet Physics JETP5, 435,1957
11) R. A. Cowley, Proc. Roy. Soc. 268,109,1962
12) J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev. 94,1498,1954
13) D. M. Roessler and W. C. Walker, J. Phys. Chem. Solids 28, 1507,1967
14) E. Clementi, IBM Journal of Res. and Dev. 9,2,1965
15) D. H. Ewing and F. Seitz, Phys. Rev. 50,760,1936
16) T. B. Grimley, Proc, Phys. Soc. 71,749,1958
17) H. Bilz, Z. für Physik,53,338,1958
18) A.A. Maradudin, E.W. Montroll, and G.H. Weiss, Solid State Physics Suppl. 3
19) E. W. Kellermann, Phil. Trans. Roy. Soc. London A238,513,1940
20) R. F. Wood and U. Öpik, Phys. Rev. 162,736,1967
21) R. F. Wood and R. L. Gilbert, Phys. Rev. 162,746,1967
22) A.A. Abrikosov, L.P. Gorkov and I.E. Dzyaloshinski, Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics, Prentice Hall, London,1963
23) L.P. Kadanoff and G. Baym, Qantum Statistical Mechanics, Benjamin, New York,1962
25) A. C. Wahl,P.E. Cade and C.C.J. Roothaan, J. of Chem. Physics, 41,2578,1964
27) U. Schröder und V. Nüsslein, Phys. Stat. Sol.21,309,1967
28) M. Abramowitz and I.A. Stegun, Handbook of Math. Functions, Dover, New York,1965

29) P. O. Löwdin, J. of Chem. Phys. 18,365,1950

24) G. Schoknecht, Z. für Naturforschung 12,983,1957

Lebenslauf

Am 14. Jan. 1940 wurde ich als Sohn von Dr. Otto Gliss und Marianne Gliss, geb. Hohmann, in Fulda geboren. Mein Vater war damals Studienassessor, meine Mutter Klavierlehrerin. Von 1947 bis 1949 besuchte ich die Volksschule in Dörmbach, Rhön, von 1949 bis 1958 die Rhabanus-Maurus-Schule in Fulda. Das Schuljahr 1956-1957 verbrachte ich in Indiana, USA, wo ich die letzte Klasse der Peru-High-School absolvierte.

Nach dem Abitur begann ich zunächst in Marburg mit dem Studium der Physik, wechselte aber nach drei Semestern den Studienort. Die nächsten Jahre studierte ich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt. Nach bestandener Diplomvorprüfung (1960) begann ich im Dezember 1962 mit einer Diplomarbeit in theoretischer Physik unter der Anleitung von Herrn Prof. Steinwedel. Im Januar 1965 bestand ich die Diplomprüfung. Das Thema meiner Arbeit war: "Die Renormierung der Kopplungskonstanten in der Wenzelschen Paartheorie".

Im Sommersemester 1965 schloß ich mich der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. H. Bilz an und beschäftigte mich zunächst mit phänomenologischer Gitterdynamik, später mit dem Problem der Herleitung von Phonondispersionskurven aus einer Theorie der Elektron-Ion-Wechselwirkung. Diesem Gebiet der theoretischen Festkörperphysik entstammt die beiliegende Arbeit.

Seit dem 9. April 1965 bin ich mit Hilde Gliss, geb. Röhrich, verheiratet. Am Institut für theoretische Physik war ich zunächst als wissenschaftliche Hilfskraft, zuletzt als Verwalter einer Assistentenstelle beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:
H. Bilz, H. Steinwedel, G. Süssmann, W. Martienssen,H. Dänzer und M. Czerny.in Physik, in Mathematik Frau Prof. Dr. R. Moufang und Herr Prof. Schütte.